BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ZWEITES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1920—1929 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
(ARBEITSKREIS IM NSBDT)

BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER

SECHSTER BAND

ALS ERGÄNZUNG DES SECHSTEN BANDES DES HAUPTWERKES



BERLIN
SPRINGER-VERLAG
1944

Published by
J. W. Edwards

Lithoprinted by
Edwards Brothers, Inc.
Ann Arbor, Michigan, U.S.A.
1946

Inhalt.

Seite
Verzeichnis der Kürzungen für die Literatur-Quellen X
Zeittafel der wichtigsten Zeitschriften XXXII
Weitere Abkürzungen XXXV
Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen XXXV
Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten XXXVI
Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk und die Ergänzungswerke XXXVI

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

II. Oxy-Verbindungen.

Seite

A. Monooxy-Verbindungen.

1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O$. 3
Oxy-Verbindungen C_4H_8O 3
Oxy-Verbindungen $C_5H_{10}O$ . . . 3
Oxy-Verbindungen $C_6H_{12}O$ (z. B. Cyclohexanol, Methylcyclopentanole) 5
Oxy-Verbindungen $C_7H_{14}O$ (z. B. Cycloheptanol, Methylcyclohexanole, Cyclohexylcarbinol, Dimethylcyclopentanole) 16
Oxy-Verbindungen $C_8H_{16}O$ (z. B. Cyclooctanol, Hexahydroxylenole) 25
Oxy-Verbindungen $C_9H_{18}O$ (z. B. Cyclononanol, Propylcyclohexanole) 32
Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{20}O$ (z. B. Carvomenthole, Menthole, Fencholalkohol, Campholalkohol) . 37
Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{22}O$ . . . 55
Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{24}O$ usw. (z. B. Tetrahydroelemol, Dihydrozibetol) 56

2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$ 59
Oxy-Verbindungen $C_6H_{10}O$ (z. B. Tetrahydrophenole) 59
Oxy-Verbindungen $C_7H_{12}O$ (z. B. Tetrahydrobenzylalkohol) . . . 61
Oxy-Verbindungen $C_8H_{14}O$ . . . 62
Oxy-Verbindungen $C_9H_{16}O$ (z. B. Hydrindanol, Santenol, Camphenilol) 62
Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ (z. B. Isopropenylcycloheptanol, Piperitol, Terpinenol, Terpineole, Dihydrocarveol, Isopulegol, Dekalole, Thujylalkohol, Verbanol, Fenchol, Borneol, Epiborneol, Camphenhydrat) 64
Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{20}O$ (z. B. Camphanylcarbinole) 93
Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{22}O$ usw. (z. B. Oxydicyclohexyle, Dihydroelemol, Hydnocarpylalkohol, Zibetol) 95

3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$ 100
Oxy-Verbindungen $C_8H_{12}O$, $C_9H_{14}O$ 100
Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ (z. B. Carveol, Perillaalkohol, Sabinol, Verbenol, Myrtenol, Tricyclol, Teresantalol) 102
Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{18}O$, $C_{12}H_{20}O$ 106
Methyl-cyclohexyliden-cyclohexanol $C_{13}H_{22}O$ 107
Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{24}O$ . . . 107
Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{26}O$ (Sesquiterpenalkohole, z. B. Elemol, Cadinole, Eudesmol, Isocaryophyllenalkohole, Caryophyllol, Maticocampher). 108
Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{28}O$ (z. B. Cyclohexyldekalole) usw. . . . 115

4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$ 116
Phenol 116
Vorkommen und Bildung . . . 116
Darstellung 117
Physikalische Eigenschaften . . 118
Physikalische Eigenschaften von Phenol enthaltenden Gemischen 119
Chemisches Verhalten 124
Biochemisches Verhalten und physiologische Wirkung . . . 134
Verwendung; Analytisches . . 135
Additionelle Verbindungen und Salze des Phenols 137
Umwandlungsprodukt von ungewisser Konstitution aus Phenol 139

Seite

Funktionelle Derivate des Phenols . . . 139
Kuppelungsprodukte aus Phenol und Oxyverbindungen (z. B. Anisol, Phenetol, Diphenyläther, Glycerindiphenyläther) . . . 139
Kuppelungsprodukte aus Phenol und Oxoverbindungen (z. B. Formaldehyddiphenylacetal, Phenoxyacetaldehyd) . 152
Kuppelungsprodukte aus Phenol und Carbonsäuren (z. B. Essigsäurephenylester, Oxalsäurediphenylester, Kohlensäurediphenylester, Phenoxyessigsäure, Diphenoxyessigsäure) . 153
Kuppelungsprodukte aus Phenol und Oxyaminen, Aminocarbonsäuren usw. (z. B. δ-Phenoxy-butylamin) . . . 162
Kuppelungsprodukte aus Phenol und anorganischen Komponenten (z. B. Diphenylsulfit, Phenylschwefelsäure, Triphenylphosphit, Triphenylphosphat, Tetraphenylorthosilicat, Triphenylborat) . . . 163
Substitutionsprodukte des Phenols 169
Fluorderivate . . . 169
Chlorderivate (z. B. 4-Chlor-phenol, 4-Chlor-anisol, 2.4.6-Trichlor-phenol, Pentachlor-phenol) . . . 170
Bromderivate (auch Chlorbromphenole) . . . 183
Jodderivate . . . 198
Nitrosoderivate (z. B. 3-Chlor-4-nitroso-anisol) . . . 205
Nitroderivate (z. B. 2-Nitro-phenol, 4-Nitro-phenetol, 4-Jod-2-nitro-phenol, Pikrinsäure, Pikrate) . . . 205
3-Chlor-2-azido-anisol . . . 284
Thiophenol . . . 284
Funktionelle Derivate des Thiophenols (z. B. Methylphenylsulfid, Diphenylsulfid, Diphenylsulfoxyd, Diphenylsulfon, Phenylsulfonnitromethan, Thioessigsäure-S-phenylester, Phenylrhodanid, Diphenyldisulfid) . . . 287
Substitutionsprodukte des Thiophenols (z. B. 4-Brom-thiophenol, 4-Brom-phenylrhodanid, 4.4′-Dinitro-diphenyldisulfid) . . . 296
Selenophenol und Derivate (z. B. Diphenylselenid, Triphenylselenoniumhydroxyd) . . . 317
Tellurophenol und Derivate . . . 322
o-Kresol C_7H_8O . . . 322
Funktionelle Derivate des o-Kresols (z. B. Methyl-o-tolyl-äther, o-Tolylacetat) . . . 328
Substitutionsprodukte des o-Kresols (z. B. Tetrabrom-o-kresol, Nitro-o-kresole) . . . 332
Thio-o-kresol und Derivate (z. B. Di-o-tolyl-sulfon) . . . 342
Derivate der Selen- und Telluranalogen des o-Kresols . . . 343
m-Kresol . . . 344
Funktionelle Derivate des m-Kresols (z. B. m-Tolylacetat) . . . 351
Substitutionsprodukte des m-Kresols (z. B. Trinitro-m-kresol) . . 355
Thio-m-kresol und Derivate . . . 365
Derivate der Selen- und Telluranalogen des m-Kresols . . . 367
p-Kresol . . . 368
Funktionelle Derivate des p-Kresols (z. B. Di-p-tolyl-äther, p-Tolylacetat, p-Kresoxyessigsäure, p-Kresylschwefelsäure) . . . 375
Substitutionsprodukte des p-Kresols (z. B. Tetrabrom-p-kresol) . 383
Thio-p-kresol und Derivate (z. B. Vinylen-bis-p-tolylsulfon, Di-p-tolyl-disulfid) . . . 392
Derivate der Selen- und Telluranalogen des p-Kresols . . . 401
Benzylalkohol . . . 403
Funktionelle Derivate (z. B. Äthylbenzyläther, Phenylbenzyläther, Dibenzyläther, Benzylacetat, Benzylxanthogensäure, Glycinbenzylester) . . 409
Substitutionsprodukte (z. B. 2-Nitro-benzylalkohol) . . . 422
Schwefelanalogon (Benzylmercaptan) und Derivate (z. B. Dibenzylsulfid, Dibenzylsulfon, Benzylacetonylsulfid, 4-Nitro-benzylmercaptan) . . 427
2-Äthyl-phenol $C_8H_{10}O$ . . . 442
3-Äthyl-phenol, 4-Äthyl-phenol . . 443
α-Phenyl-äthylalkohol . . . 444
β-Phenyl-äthylalkohol . . . 448
3-Oxy-o-xylol . . . 453
4-Oxy-o-xylol . . . 455
ω-Oxy-o-xylol, 2-Oxy-m-xylol . . 457
4-Oxy-m-xylol . . . 458
5-Oxy-m-xylol . . . 462
ω-Oxy-m-xylol . . . 465
2-Oxy-p-xylol . . . 466
ω-Oxy-p-xylol . . . 469
Oxy-Verbindungen $C_9H_{12}O$ (z. B. Propylphenol, Äthylphenylcarbinol, Methylbenzylcarbinol, Phenylpropylalkohole, Cumenol, Hemellitenole, Pseudocumenol, Mesitol) . . . 469
Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O$ (z. B. 4-Butyl-phenole, Propylphenylcarbinol, Carvacrol, Thymol, Cuminalkohol, Diäthylphenole, Durenol) . . . 485

Seite

Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{16}O$ (z. B. Butylphenylcarbinol, Diäthylkresole) 503
Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{18}O$ . . . 510
Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{20}O$ . . . 513
Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{22}O$ usw. . 515

5. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-8}O$ 519
Oxy-Verbindungen C_8H_8O (z. B. 4-Vinyl-phenol mit 4-Vinyl-anisol) 519
Oxy-Verbindungen $C_9H_{10}O$ (z. B. 2-Propenyl-phenol, Anol mit Anethol, Zimtalkohol, 2-Allyl-phenol, Chavicol, Oxyhydrindene) . . . 522
Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}O$ (z. B. Methylstyrylcarbinol, Tolylpropenole, Tetralole) 532
Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{14}O$ (z. B. Phenylpentenole, Tetralylcarbinole) 544
Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{16}O$ (z. B. Phenylcyclohexanole, Cyclohexylphenole) 547
Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{18}O$ (z. B. Benzylcyclohexanole) 550
Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{20}O$ usw. 552

6. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-10}O$ (z. B. Dihydronaphthole, Diallylphenol, Tetraphthol, Oxyokthracene, Dicyclohexylphenylcarbinol, Amyrine, Lupeol) 558

7. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-12}O$ 572
α-Naphthol $C_{10}H_8O$ 572
Funktionelle Derivate (z. B. 1-Methoxy-naphthalin, α-Naphthylacetat, α-Naphthylschwefelsäure) 578
Substitutionsprodukte (z. B. 2.4-Dibrom-1-oxy-naphthalin, 2-Nitro-1-oxy-naphthalin, Martiusgelb) 581
Schwefel-, Selen-, Telluranaloga und Derivate (z. B. Di-α-naphthylsulfid, α-Naphthylmercaptoessigsäure, Diphenyl-α-naphthyltelluroniumhydroxyd) 588
β-Naphthol $C_{10}H_8O$ 591
Funktionelle Derivate (z. B. 2-Methoxy-naphthalin, β-Naphthylacetat, β-Naphthylschwefelsäure) 598
Substitutionsprodukte (z. B. 6-Brom-2-oxy-naphthalin, 1-Nitro-2-oxy-naphthalin, 4.6-Dibrom-1-nitro-2-oxy-naphthalin) 603
Schwefelanalogon und Derivate (z. B. Methyl-β-naphthylsulfid, β-Naphthylmercaptoessigsäure, Phenyl-β-naphthyl-disulfid) 610
Selenanalogon und Derivate (z. B. Di-β-naphthyldiselenid) . . . 614
Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{10}O$ (Methylnaphthole, Naphthylcarbinole) 615
Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{12}O$ (z. B. Äthylnaphthole, Methylnaphthylcarbinol, Dimethylnaphthole) 619
Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{14}O$ usw. . 620

8. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-14}O$ 623
Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O$ (Oxydiphenyle, Oxyacenaphthene) . 623
Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O$ (z. B. Benzylphenole, Benzhydrol) . 628
Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O$ (z. B. Oxydibenzyle, Methyldiphenylcarbinol, Benzylkresole, Tetrahydroanthrole, Tetrahydroanthranol) 637
Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O$ (z. B. Hydrochalkol, Äthyldiphenylcarbinol) 643
Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{18}O$ (z. B. Methyldibenzylcarbinol, Propyldiphenylcarbinol, Cyclohexylnaphthole) 647
Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{20}O$ usw. . 650

9. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-16}O$ (z. B. Fluorenol, Oxystilbene, Oxydihydroanthracene, Fluorenylcarbinol) 655

10. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-18}O$ (z. B. 1- und 2-Oxy-anthracen, 9-Oxy-anthracen-Derivate [wie 9-Methoxy-anthracen, Anthranylacetat, Dianthranylsulfid], Oxyphenanthrene) 669

11. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-20}O$ (z. B. Benzylnaphthole, Phenylnaphthylcarbinol) 680

12. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-22}O$ (z. B. Chrysofluorenol, Diphenylphenol, Oxytriphenylmethane [wie Triphenylcarbinol], Triphenyläthylalkohole, Benzhydrylkresole, Dibenzylphenole) 682

13. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O$ (z. B. 2-Oxy-triphenylmethyl) 702

14. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-24}O$ (z. B. Phenylfluorenol, Phenyldihydroanthranol, Triphenylallylalkohol) 704

15. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-25}O$ 711

Seite

16. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-26}O$ (z. B. Triphenylpropinol, Benzyliden-dihydroanthranol, Dinaphthylcarbinol) . . . 711

17. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-28}O$ (z. B. Dibenzofluorenol, Diphenylnaphthole, Diphenylnaphthylcarbinole, Benzhydrylnaphthole) 719

18. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-29}O$ 723

19. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-30}O$ (z. B. Oxytetraphenylmethane, Diphenylbenzhyhydrol, Tritylkresole) 724

20. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-32}O$ (z. B. Diphenyldihydroanthranole, Tetraphenylallylalkohol) 729

21. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-34}O$ (z. B. Tris-phenylacetylenyl-carbinol, Phenyldinaphthylcarbinol) 734

22. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-36}O$ (z. B. Phenyldibenzofluorenol, Tritylnaphthole) . . 735

23. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-38}O$ (z. B. Dibenzhydrylphenole) 737

24. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-40}O$ (z. B. Trinaphthylcarbinol, Pentaphenylcyclopentanol) 738

25. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-42}O$ (z. B. Phenyldifluorenylcarbinol) 740

26. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-44}O$ 740

27. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-46}O$ 741

28. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-48}O$ 741

29. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-54}O$ (z. B. Oxydekacyclen, Tribenzhydrylphenol) . 741

30. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-58}O$ 742

31. **Monooxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-60}O$ 742

B. Dioxy-Verbindungen.

1. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n}O_2$ (z. B. Cyclopentandiol, Brenzcatechit, Resorcit, Chinit, Cycloheptandiol, Terpin, Menthoglykol, Campholglykol) 742

Seite

2. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-2}O_2$ (z. B. Menthendiole, Dekalindiole, Carandiol, Camphandiole, Suberonpinakon, Cadinenglykol) 757

3. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-4}O_2$ (z. B. Tricyclononandiol, Verbenenglykol, Sclareol) 762

4. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-6}O_2$
Brenzcatechin $C_6H_6O_2$ 764
Funktionelle Derivate (z. B. Guajacol, Veratrol, Guajacolcarbonat, Thionylbrenzcatechin) 776
Substitutionsprodukte (z. B. Chlor-, Jod-, Nitrobrenzcatechine und -guajacole) 787
Schwefelanaloga (z. B. Thioguajacole, o-Phenylendimercaptan) 796
Derivate von Selen- und Telluranalogen (z. B. 2.2′-Dimethoxy-diphenyltellurid) 801
Resorcin $C_6H_6O_2$ 802
Funktionelle Derivate (z. B. Resorcin-mono- und -dimethyläther, 3.3′-Dimethoxy-diphenyläther, Resorcindiacetat) 813
Substitutionsprodukte (Chlor-, Brom-, Jod-, Nitroresorcine). 818
Schwefel- und Telluranaloga und Derivate (z. B. 3-Oxy-phenylmercaptan, 3-Oxy-diphenylsulfid) 827
Hydrochinon $C_6H_6O_2$ 832
Funktionelle Derivate (z. B. Methyläther, Diacetat) 839
Substitutionsprodukte 844
Schwefelanaloga und Derivate (z. B. 4-Mercapto-phenetol, 4-Oxy-diphenylsulfid, 4.4′-Dioxy-diphenylsulfon, p-Phenylendirhodanid) 852
Derivate von Selen- und Telluranalogen (z. B. Tris-[4-oxy-phenyl]-selenoniumhydroxyd, 4.4′-Dimethoxy-diphenylditellurid) 855
Derivate von x.x-Dioxybenzolen . 858
2.3-Dioxy-toluol $C_7H_8O_2$ 858
2.4-Dioxy-toluol, Kresorcin . . . 859
2.5-Dioxy-toluol, Toluhydrochinon 861
2.6-Dioxy-toluol 865
3.4-Dioxy-toluol, Homobrenzcatechin 865
Derivate (z. B. Kreosol, Homoveratrol, Veratrylbromid, 2-Phenylsulfon-p-kresol . . . 865
Derivate von x.x-Dioxy-toluolen . 877
2.ω-Dioxy-toluol, Saligenin . . . 877
3.ω-Dioxy-toluol 881
4.ω-Dioxy-toluol 882

Seite

Dioxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_2$ (z. B. Dioxyäthylbenzole, Tyrosol, Dioxyxylole 885
Dioxy-Verbindungen $C_9H_{12}O_2$ (z. B. Propylbrenzcatechin, Divarin, Phenylpropandiole, Mesorcin) 892
Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_2$ (z. B. Thymohydrochinon, Durohydrochinon) 898
Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{16}O_2$ (z. B. Pentylresorcin, Thymotinalkohol) 902
Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{18}O_2$ (z. B. Hexylresorcin, Tetramethylxylylenglykole) 904
Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{20}O_2$ usw. (z. B. Tetrahydrourushiol, Tetrahydrolaccol, Tetrahydrothitsiol, Tetracyclohexyläthylenglykol) . 906

5. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-8}O_2$ 913
Dioxy-Verbindungen $C_8H_8O_2$ (Dioxystyrole, z. B. 4-Vinyl-resorcin) 913
Dioxy-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$ (z. B. 4-Propenyl-brenzcatechin [mit Isoeugenol], 4-Allyl-brenzcatechin [mit Eugenol und Safroeugenol], Dioxyhydrinden) . . . 916
Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_2$ (z. B. Dioxytetraline) 925
Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{14}O_2$ (z. B. Phenylcyclopentandiol) . . 928
Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{16}O_2$ (z. B. Cyclohexylresorcin) usw. . 929

6. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-10}O_2$ (z. B. Tetrahydronaphthochinon, Dioxyoktahydroanthracen, Geranylbrenzcatechin, Urushiol, Laccol, Thitsiol, Betulin) . . . 933

7. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-12}O_2$ (z. B. Dioxynaphthaline, Dioxyhexahydroanthracene) 944

8. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-14}O_2$ 960
Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$ (Dioxydiphenyle) 960
Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_2$ (Dioxydiphenylmethane) 963
Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_2$ (z. B. 2.4-Dioxy-dibenzyl, Hydrobenzoin, Äthylidendiphenol, Diphenyläthylenglykol, Dioxyditolyle, Hexahydroanthrachinon, Dimethylacenaphthylenglykol) 966
Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_2$ (z. B. Dioxydimethyldiphenylmethane) 975
Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{18}O_2$ (z. B. Acetophenonpinakon, Dixylenol) 978

Seite

Dioxy-Verbindungen $C_{17}H_{20}O_2$ (z. B. Isopropylidendikresole) . . 981
Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{22}O_2$ usw. 983

9. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-16}O_2$ (z. B. Dioxystilbene, Dioxydihydroanthracene, Dioxydihydrophenanthren, Bis-oxyphenylcyclohexan, Cyclohexylhydrobenzoin) 986

10. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-18}O_2$ (z. B. Dioxyanthracene, Dioxyphenanthrene, Hydrocinnamoin, Dioxyditetralyle) 997

11. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-20}O_2$ (z. B. Truxandiol) 1008

12. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-22}O_2$ (z. B. Dioxytriphenylmethane, Oxytriphenylcarbinole, Triphenyläthylenglykol, Benzylidendithymol) 1009

13. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_2$ (Dioxy-triphenylmethyl-Derivate) 1022

14. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-24}O_2$ (z. B. Xanthophyll) 1023

15. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-26}O_2$ (z. B. Dinaphthole) 1026

16. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-28}O_2$ (z. B. Dioxyperylene, Diphenyloxynaphthyl-carbinole) 1029

17. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-30}O_2$ (z. B. Dioxytetraphenylmethane, Benzpinakon) 1033

18. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-32}O_2$ (z. B. Dioxydiphenyldihydroanthracen, Tetraphenylbutendiol) 1040

19. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-33}O_2$ 1044

20. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-34}O_2$ (z. B. Fluorenonpinakon, Benzylidendinaphthol, Tetraphenylbutindiol) 1044

21. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-36}O_2$ 1050

22. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-38}O_2$ (z. B. Dioxydianthranyl) 1051

23. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-40}O_2$ (z. B. Dinaphthyl-oxynaphthylcarbinol, Pentaphenyl-cyclopentandiol) 1052

24. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-42}O_2$ (z. B. Diphenyldinaphthyläthylenglykol) 1053

25. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-44}O_2$ (Dioxypyranthren) 1054

26. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-46}O_2$ (z. B. Diphenylbenzpinakon) . . 1054

Seite

27. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-48}O_2$ (z. B. Tetraphenyltruxilldiol) . . 1056

28. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-54}O_2$ (z. B. Dioxydekacyclen) 1056

29. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-58}O_2$ 1057

30. **Dioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-62}O_2$ (Tetraphenylbenzpinakon) . . . 1057

C. Trioxy-Verbindungen.

1. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n}O_3$ (z. B. Pyrogallit, Cyclohexylglycerin, Menthantriol) 1058

2. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-2}O_3$ (Dioxydihydroeudesmol) 1059

3. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-6}O_3$ 1059
   Pyrogallol $C_6H_6O_3$ 1059
   Funktionelle Derivate des Pyrogallols (z. B. Methyläther, Triacetat, Pyrogallol-O[1]-essigsäure) 1065
   Substitutionsprodukte des Pyrogallols 1067
   Oxyhydrochinon $C_6H_6O_3$. . . . 1071
   Phloroglucin $C_6H_6O_3$ 1075
   x-Trioxybenzol-Derivate 1080
   Trioxytoluole, Dioxybenzylalkohole $C_7H_8O_3$ 1080
   Trioxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_3$. 1084
   Trioxy-Verbindungen $C_9H_{12}O_3$. 1086
   Trioxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_3$. 1088

4. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-8}O_3$ (z. B. 2.4.5-Trioxy-1-propenylbenzol mit Asaron) 1091

5. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-10}O_3$ 1094

6. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-12}O_3$ (z. B. Trioxynaphthaline) . . . 1094

7. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-14}O_3$ (z. B. Trioxydiphenylmethane, Dioxybenzhydrole, Trioxydibenzyle) 1097

8. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-16}O_3$ 1101

9. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-18}O_3$ (z. B. Trioxyanthracene, Trioxyphenanthrene) 1101

10. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-20}O_3$ 1104

11. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-22}O_3$ (z. B. Trioxytriphenylmethane) . 1105

12. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-23}O_3$ 1112

13. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-24}O_3$ 1113

14. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-26}O_3$ (Trioxydinaphthyl) 1114

15. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-28}O_3$ 1114

16. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-30}O_3$ (z. B. Trioxy-tetraphenylmethan) 1114

Seite

17. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-32}O_3$ (z. B. Trioxy-diphenyl-dihydroanthracen) 1116

18. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-33}O_3$ 1116

19. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-34}O_3$ 1116

20. **Trioxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-54}O_3$ 1117

D. Tetraoxy-Verbindungen.

1. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n}O_4$. 1117

2. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-4}O_4$ 1117

3. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-6}O_4$ (z. B. Tetraoxybenzole) 1118

4. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-8}O_4$ 1124

5. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-12}O_4$ (z. B. Tetraoxynaphthaline) 1125

6. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-14}O_4$ (z. B. Tetraoxydiphenyle, Dioxyhydrobenzoin, Äthylidendiresorcin) 1127

7. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-16}O_4$ 1131

8. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-18}O_4$ (z. B. Tetraoxyanthracene, Tetraoxyphenanthrene) 1133

9. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-20}O_4$ 1136

10. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-22}O_4$ (z. B. Tetraoxytriphenylmethane) 1137

11. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-24}O_4$ (Phenolcumarein). 1141

12. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-26}O_4$ (Tetraoxydinaphthyle) 1141

13. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-30}O_4$ (z. B. Tetraoxypentacen, Benzoinpinakon) 1142

14. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-32}O_4$ (z. B. Tetrakis-oxyphenyl-äthylen). 1144

15. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-34}O_4$ (z. B. Tetraphenylhexintetrol) 1144

16. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-36}O_4$ 1147

17. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-38}O_4$ (z. B. Tetraoxydianthryl) 1149

Seite

18. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-46}O_4$ (z. B. Dioxy-bis-[α-oxy-benzhydryl]-diphenyl) . . 1150

19. **Tetraoxy-Verbindungen** $C_nH_{2n-52}O_4$ 1150

E. Pentaoxy-Verbindungen.

Derivate des Quercits, Pentaoxybenzols, Pentaoxynaphthalins, Pentaoxydiphenylmethans usw.; Dioxy-trioxyphenyl-naphthalin; Tetraoxytriphenylcarbinol-Derivate usw.. 1151

F. Hexaoxy-Verbindungen.

Cyclohexanhexole [wie Inosite], Hexaoxybenzol, Bisoxyhydrochinon, Leukoatromentin, Apogossypol usw. 1157

G. Heptaoxy-Verbindungen.

[Pentaoxybenzhydryl]-äthylenglykol usw. 1167

H. Oktaoxy-Verbindungen.

Oktaoxydiphenylmethan usw. . 1169

I. Enneaoxy-Verbindungn.

Enneamethoxytriphenylmethan 1171

Alphabetisches Register 1172

Nachträge und Berichtigungen 1244

Verzeichnis der Kürzungen für die Literatur-Quellen *).

Kürzung	Titel
A.	JUSTUS LIEBIGS Annalen der Chemie
Aarsskr. Veterin.-Landboh.	Den Kongelige Veterinaer- og Landbohøjskole: Aarsskrift
Abh. Ges. Wiss. Göttingen	Abhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse
Abh. Kenntnis Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Abh. preuß. Akad.	Abhandlungen der Preußischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse
Abh. sächs. Akad.	Abhandlungen der Mathematisch-physischen Klasse der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig
Abstr. Bacteriol.	Abstracts of Bacteriology
A. ch.	Annales de Chimie
Acta Acad. Abo.	Acta Academiae Aboensis, Ser. B: Mathematica et Physica
Acta chem. Szeged	Acta Litterarum ac Scientiarum Regiae Universitatis Hungaricae Francisco-Josephinae: Acta Chemica, Mineralogica et Physica. Szeged
Acta Comment. Univ. dorpat.	[Učenyja Zapiski Imp. Jur'evskago Universiteta.] Acta et Commentationes Imp. Universitatis Jurievensis (olim Dorpatensis) ⟨bis 1917⟩. Eesti Vabariigi Tartu Ülikooli Toimetused. Acta et Commentationes Universitatis [Tartuensis] Dorpatensis ⟨1921 ff.⟩
Acta latviens. Chem.	Latvijas Universitātes Raksti, Kīmijas Fakultātes Serija. Acta Universitatis Latviensis, Chemicorum Ordinis Series
Acta Lit. Sci. Szeged, Sect. Med.	Acta Litterarum ac Scientiarum Regiae Universitatis Hungaricae Francisco-Josephinae, Sectio Medicorum. Szeged
Acta med. scand.	Acta Medica Scandinavica
Acta physicoch.	Acta Physicochimica U.R.S.S.
Acta phys. polon.	Acta Physica Polonica
Acta phytoch.	Acta Phytochimica. Tokyo
Acta Polon. pharm.	Acta Poloniae Pharmaceutica ⟨Beilage zu Farmacja Współczesna⟩
Acta Sch. med. Univ. Kioto	Acta Scholae Medicinalis Universitatis Imperialis in Kioto
Acta Soc. Sci. fenn.	Acta Societatis Scientiarum Fennicae
Akust. Z.	Akustische Zeitschrift
Am.	American Chemical Journal
Ambix	Ambix. The Journal of the Society for the Study of Alchemy and Early Chemistry
Am. Dyest. Rep.	American Dyestuff Reporter
Am. J. Bot.	American Journal of Botany
Am. J. Cancer	The American Journal of Cancer
Am. J. Diseases Child.	American Journal of Diseases of Children
Am. J. Hyg.	The American Journal of Hygiene
Am. J. med. Sci.	The American Journal of the Medical Sciences
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	The American Journal of Physiology
Am. J. publ. Health	American Journal of Public Health [and The Nation's Health]
Am. J. Sci.	[The] American Journal of Science. [Established by BENJAMIN SILLIMAN]

*) Erläuternde Zusätze der Redaktion sind durch ⟨⟩ kenntlich gemacht. In eckige Klammern [ ] eingeschlossene Wörter gehörten dem Titel nur seitweise an. Runde Klammern ( ) gehören zum Titel. Die in geschweifte Klammern { } eingeschlossenen Wörter treten von einem bestimmten Zeitpunkt ab an die Stelle der vorangehenden.

Kürzung	Titel
Am. Perfumer	7—32: The American Perfumer and Essential Oil Review; 33 ff.: The American Perfumer. Cosmetics. Toilet Preparations
Am. Petr. Inst. Quart.	American Petroleum Institute Quarterly
Am. Soc.	The Journal of the American Chemical Society
Anal. Min. România	Analele Minelor din România. Annales des Mines de Roumanie
Analyst	The Analyst. London
An. Asoc. quim. arg.	Anales de la Asociación Química Argentina
An. Farm. Bioquim.	Anales de Farmacia y Bioquímica. Buenos Aires
Ang. Ch.	Angewandte Chemie. Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker, A
Anilinokr. Promyšl.	Anilinokrasočnaja Promyšlennost' ⟨russ.⟩
Ann. Acad. Sci. fenn.	Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia. Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. agron.	Annales Agronomiques
Ann. appl. Biol.	Annals of Applied Biology
Ann. Botany	Annals of Botany
Ann. Brass. Dist.	Annales de la Brasserie et de la Distillerie
Ann. Chim. anal.	Annales de Chimie Analytique et Revue de Chimie Analytique
Ann. Chim. anal. appl.	Annales de Chimie Analytique et de Chimie Appliquée et Revue de Chimie Analytique Réunies
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica Applicata
Ann. Chim. farm.	Annali di Chimica Farmaceutica ⟨Beilage zu Farmacista Italiano⟩
Ann. Clin. med.	Annali di Clinica Medica [e di Medicina Sperimentale]
Ann. Falsificat.	Annales des Falsifications [et des Fraudes]
Ann. Fermentat.	Annales des Fermentations
Ann. Inst. Pasteur	Annales de l'Institut Pasteur
Ann. internal Med.	Annals of Internal Medicine. Lancaster, Pa.
Ann. Off. Combust. liq.	Annales de l'Office National des Combustibles Liquides
Ann. Phys.	Annalen der Physik
Ann. Physiol. Physicoch. biol.	Annales de Physiologie et de Physicochimie Biologique
Ann. Physique	Annales de Physique
Ann. Rep. Progr. Chem.	Annual Reports on the Progress of Chemistry
Ann. Sci. agron. franç. étr.	Annales de la Science Agronomique Française et Étrangère
Ann. scient. Univ. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Ann. Sci. nat. Bot.	Annales des Sciences Naturelles, Botanique [et Biologie Végétale]
Ann. Soc. scient. Bruxelles	Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Serie B: Sciences Physiques et Naturelles
Ann. Sperim. agrar.	Annali della Sperimentazione Agraria
Ann. Surv. am. Chem.	Annual Survey of American Chemistry
Ann. Tecn. agrar.	Istituto Fascista di Tecnica e Propaganda Agraria: Annali di Tecnica Agraria
Ann. Univ. fenn. Abo.	Turun Suomalaisen Yliopiston Julkaisuja. Annales Universitatis Fennicae Aboensis
Ann. Zymol.	Annales [de la Société] de Zymologie
An. Soc. cient. arg.	Anales de la Sociedad Científica Argentina
An. Soc. españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
An. Soc. quim. arg.	Anales de la Sociedad Química Argentina
Anz. Akad. Krakau	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles
Anz. Akad. Wien	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
A. P.	Amerikanisches Patent
Apoth.-Ztg.	Apotheker-Zeitung. Berlin
Ar.	Archiv der Pharmazie [⟨1924ff:⟩ und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft]
Arb. biol. Reichsanst.	Arbeiten aus der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft zu Berlin-Dahlem
Arb. dtsch. Landw.-Ges.	Arbeiten der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft

Kürzung	Titel
Arb. Gesundh.-Amt	Arbeiten aus dem Reichsgesundheits-Amte
Arb. med. Fak. Okayama	Arbeiten aus der Medizinischen Fakultät Okayama
Arch. biol. Nauk	Archiv Biologičeskich Nauk ⟨russ.⟩. Archives des Sciences Biologiques
Arch. Dermatol.	Archiv für Dermatologie und Syphilis
Arch. Eisenhüttenw.	Archiv für das Eisenhüttenwesen
Arch. Farmacol. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Fisiol.	Archivio di Fisiologia. Firenze
Arch. Gewerbe-Path.	Archiv für Gewerbepathologie und Gewerbehygiene
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene
Arch. Hyg. Bakt.	Archiv für Hygiene und Bakteriologie
Arch. Inst. Pasteur Algérie	Archives de l'Institut Pasteur d'Algérie
Arch. internal Med.	Archives of Internal Medicine. Chicago
Arch. int. Pharmacod.	Archives Internationales de Pharmacodynamie [et de Thérapie]
Arch. int. Physiol.	Archives Internationales de Physiologie
Arch. Ist. biochim. ital.	Archivio dello Istituto Biochimico Italiano
Arch. Kinderheilk.	Archiv für Kinderheilkunde
Arch. Math. Naturvid.	Archiv for Mathematik og Naturvidenskab
Archiwum Chem. Farm.	Archiwum Chemji i Farmacji [Archive de Chimie et de Pharmacie]. Warszawa
Arch. Med. legal	Archivo de Medicina Legal. Lisboa
Arch. Mikrobiol.	Archiv für Mikrobiologie
Arch. mikrosk. Anat.	Archiv für Mikroskopische Anatomie [⟨98 ff.:⟩ und Entwicklungsmechanik]
Arch. néerl. Physiol.	Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles, Serie III C: Archives Néerlandaises de Physiologie de l'Homme et des Animaux
Arch. néerl. Sci. exactes	Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles, Serie III A: Sciences Exactes
Arch. Path.	Archives of Pathology and Laboratory Medicine. Chicago
Arch. Patol. Clin.	Archivio di Patologia e Clinica Medica
Arch. Pharm. Chemi	Archiv for Pharmaci og Chemi. København
Arch. Phys. biol.	Archives de Physique Biologique [et de Chimie-Physique des Corps Organisés]
Arch. Physiol.	Archiv für Anatomie und Physiologie, Physiologische Abteilung = Archiv für Physiologie ⟨Hrsg. v. DU BOIS-REYMOND, WALDEYER u. a.⟩
Arch. Rubbercult. Nederl.-Indië	Archief voor de Rubbercultuur in Nederlandsch-Indië
Arch. Schiffshyg.	Archiv für Schiffs- und Tropenhygiene
Arch. Sci. biol.	Archivio di Scienze Biologiche
Arch. Sci. phys. nat.	Archives des Sciences Physiques et Naturelles. Genève
Arch. Tierheilk.	Archiv für Wissenschaftliche und Praktische Tierheilkunde
Arch. Verdauungskr.	Archiv für Verdauungskrankheiten, Stoffwechselpathologie und Diätetik
Arh. Hem. Farm.	Arhiv za Hemiju i Farmaciju. Archives de Chimie et de Pharmacie. Zagreb
Arh. Hem. Tehn.	Arhiv za Hemiju i Tehnologiju. Archives de Chimie et de Technologie. Zagreb
Ark. Kemi	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Ar. Pth.	[NAUNYN-SCHMIEDEBERGS] Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie
Astrophys. J.	The Astrophysical Journal
Ateneo parm.	L'Ateneo Parmense. Bollettino della Società Medica di Parma
Atti Accad. Torino	Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Atti Congr. naz. Chim. ind.	Atti del Congresso Nazionale di Chimica Industriale

Kürzung	Titel
Atti Congr. naz. Chim. pura appl.	Atti del Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata
Atti Ist. veneto	Atti del Reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, Parte II: Scienze Matematiche e Naturali
Atti Soc. ligust. Sci.	Atti della Società Ligustica di Scienze e Lettere
Australas. J. Pharm.	The Australasian Journal of Pharmacy. Melbourne
Austral. chem. Inst. J. Pr.	Australian Chemical Institute Journal and Proceedings
Austral. J. Biol. med. Sci.	The Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science
Austral. Sci. Abstr.	Australian Science Abstracts
Autotech.	Auto-Technik
Avh. norske Vid.-Akad.	Avhandlinger utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, Matematisk-naturvidenskapelig Klasse
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft [⟨52ff.:⟩ Teil B]
Beitr. Physiol.	Beiträge zur Physiologie
Ber. dtsch. bot. Ges.	Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft
Ber. dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft
Ber. Forsch.-Inst. čsl. Zuckerind.	Bericht des Forschungsinstitutes der Čechoslovakischen Zuckerindustrie [in Prag]
Ber. Ges. Kohlentech.	Berichte der Gesellschaft für Kohlentechnik (Dortmund-Eving)
Berl. klin. Wschr.	Berliner Klinische Wochenschrift
Ber. Ohara-Inst.	Berichte des Ohara-Instituts für Landwirtschaftliche Forschungen in Kuraschiki, Provinz Okayama, Japan
Ber. Physiol.	Berichte über die gesamte Physiologie [⟨1921ff.:⟩ und Experimentelle Pharmakologie] = Berichte über die gesamte Biologie, Abt. B
Ber. Roure-Bertrand	Wissenschaftliche und Industrielle Berichte von ROURE-BERTRAND Fils. Grasse
Ber. sächs. Akad.	Berichte über die Verhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Mathematisch-physische Klasse
Ber. Schimmel	Bericht von Schimmel & Co. [in] Miltitz b. Leipzig über Ätherische Öle, Riechstoffe usw.; ⟨1928ff.:⟩ Bericht der Schimmel & Co. Aktiengesellschaft Miltitz bei Leipzig über ...
Ber. schweiz. bot. Ges.	Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft. Bulletin de la Société Botanique Suisse
Ber. wiss. Biol.	Berichte über die Wissenschaftliche Biologie = Berichte über die gesamte Biologie, Abt. A
Beton Eisen	Beton und Eisen
Bidr. Känn. Finl. Nat. Folk	Bidrag till Kännedom af Finlands Natur och Folk
Biochem. J.	The Biochemical Journal
Biochimija	Biochimija ⟨russ.⟩. Biochimia
Biochim. Terap. sperim.	Biochimica e Terapia Sperimentale
Biol. Bl.	Biological Bulletin of the Marine Biological Laboratory; ⟨1930ff.:⟩ The Biological Bulletin
Biol. Medd. danske Vid. Selsk.	Biologiske Meddelelser udgivne af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab
Biol. Rev. Cambridge	Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society
Biol. Ž.	Biologičeskij Žurnal ⟨russ.⟩ [Zeitschrift für Biologie. Journal de Biologie. Biologicheskij Zhurnal]
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France, [⟨[5] 1ff.:⟩ Mémoires]
Bl. Acad. Belgique	Académie Royale de Belgique: Bulletins de la Classe des Sciences; ⟨[5] 18ff. mit Nebentitel:⟩ Koninklijke Belgische Academie, Mededeelingen van de Afdeeling Wetenschappen
Bl. Acad. Belgrade	Académie Royale Serbe: Bulletin de l'Académie des Sciences Mathématiques et Naturelles, A, Sciences Mathématiques et Physiques. Belgrade

Kürzung	Titel
Bl. Acad. Cracovie	Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles. 1918
Bl. Acad. polon.	Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles
Bl. Acad. yougosl.	Bulletin International de l'Académie Yougoslave des Sciences et des Beaux-Arts, Classe des Sciences Mathém. et Naturelles
Bl. agric. chem. Soc. Japan	Bulletin of the Agricultural Chemical Society of Japan
Bl. am. Inst. Mining Eng.	Bulletin of the American Institute of Mining [⟨1919:⟩ and Metallurgical] Engineers
Bl. am. phys. Soc.	Bulletin of the American Physical Society
Bl. Assoc. belge Chimistes	Bulletin de l' Association Belge des Chimistes
Bl. Assoc. Chimistes	Bulletin de l'Association des Chimistes. Paris
Bl. Assoc. Chimistes Sucr. Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de France et des Colonies {⟨48—51:⟩ de Sucrerie, de Distillerie et des Industries Agricoles de France et des Colonies}
Bl. Assoc. Techniciens Pétr.	Bulletin de l'Association Française des Techniciens du Pétrole
Bl. biol. France Belg.	Bulletin Biologique de la France et de la Belgique
Bl. Biol. Méd. URSS	Bulletin de Biologie et de Médecine Expérimentale de l'URSS
Bl. Bur. Mines	Department of the Interior, Bureau of Mines: Bulletin. Washington
Bl. Bur. Plant Ind.	U. S. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Washington: Bulletin
Bl. chem. Soc. Japan	Bulletin of the Chemical Society of Japan
Bl. Doc.	Bulletin de la Société Chimique de France, Documentations
Bl. imp. Inst.	Bulletin of the Imperial Institute. London
Bl. Inst. Fermentat. Gand	Bulletin de l'Association des Anciens Elèves de l'Institut Supérieur des Fermentations de Gand
Bl. Inst. Pin	Bulletin de l'Institut du Pin
Bl. Inst. Refrig.	Bulletin of the International Institute of Refrigeration
Bl. Jardin bot. Buit.	Bulletin du Jardin Botanique de Buitenzorg
Bl. Johns Hopkins Hosp.	[The] Bulletin of the Johns Hopkins Hospital
Bl. Mat. grasses Marseille	Bulletin des Matières Grasses de l'Institut Colonial de Marseille
Bl. nation. Res. Coun.	Bulletin of the National Research Council
Bl. phys. chem. Res. Tokyo	Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research. Abstracts. Tokyo
Bl. Roure-Bertrand	Bulletin Scientifique et Industriel de la Maison Roure-Bertrand Fils de Grasse
Bl. Sci. pharmacol.	Bulletin des Sciences Pharmacologiques
Bl. Sect. scient. Acad. roum.	Bulletin de la Section Scientifique de l'Académie Roumaine
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Chim. biol.	Bulletin de la Société de Chimie Biologique
Bl. Soc. Chim. ind.	Bulletin de la Société de Chimie Industrielle
Bl. Soc. franç. Min.	Bulletin de la Société Française de Mineralogie
Bl. Soc. franç. Phot.	Bulletin de la Société Française de Photographie [⟨16ff.:⟩ et de Cinématographie]
Bl. Soc. ind. Mulh.	Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse
Bl. Soc. mycolog.	Bulletin de la Société Mycologique de France
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société [Impériale] des Naturalistes de Moscou [Bjulleteń Moskovskogo Obščestva Ispytatelej Prirody ⟨russ.⟩]
Bl. Soc. neuchâtel. Sci. nat.	Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Bl. Soc. roum. Phys.	Bulletin de la Société Roumaine de Physique
Bl. Soc. Sci. Poznań	Bulletin de la Societé des Amis des Sciences de Poznań
Bl. Soc. vaud. Sci.	Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Bl. Trav. Pharm. Bordeaux	Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux

Kürzung	Titel
Bl. Wagner Inst. Sci. Philad.	Bulletin of the Wagner Free Institute of Science of Philadelphia
Bodenk. Pflanzenernähr.	Bodenkunde und Pflanzenernährung
Bol. Inst. Med. exp. Cáncer	Boletín del Instituto de Medicina Experimental para el Estudio y Tratamiento del Cáncer
Boll. Assoc. ital. Ind.	Bolletino dell'Associazione Italiana delle Industrie, dello Zucchero e dell'Alcool
Boll. chim.-farm.	Bollettino Chimico-farmaceutico
Boll. Soc. ital. Biol.	Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale
Boll. Soc. Natural. Napoli	Bollettino della Società dei Naturalisti in Napoli
Bot. Arch.	Botanisches Archiv
Bot. Gaz.	The Botanical Gazette
Bot. Rev.	The Botanical Review Interpreting Botanical Progress
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie
Brauer-Hopfen-Ztg.	Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung. Nürnberg
Braunk.	Braunkohle. Halle/S.
Bräuer-D'Ans	Fortschritte in der Anorganisch-chemischen Industrie ··· Herausg. von A. BRÄUER u. J. D'ANS. Berlin: Springer. 1921 ff.
Brennstoffch.	Brennstoff-Chemie
Brit. J. exp. Biol.	British Journal of Experimental Biology
Brit. J. exp. Path.	The British Journal of Experimental Pathology
Brit. med. J.	The British Medical Journal
Bulet.	Bis **25**: Buletinul Societăţii Române de Ştiinţe; **26**—**29**: Buletinul de Chimie Pură şi Aplicată Societăţii Română de Ştiinţe; **30** ff.: Buletinul de Chimie Pură şi Aplicată al Societăţii Române de Chimie. Bulletin de Chimie Pure et Appliquée de la Société Roumaine de Chimie
Bulet. Cluj	Buletinul Societăţii de Ştiinţe din Cluj. Bulletin de la Société des Sciences de Cluj, Roumanie
Bulet. Soc. chim. România	Buletinul Societăţii de Chimie din România
Bur. Stand. J. Res.	Bureau of Standards Journal of Research
C.	Chemisches Zentralblatt
Canad. Chem. J.	Canadian Chemical Journal
Canad. Chem. Met.	Canadian Chemistry and Metallurgy
Canad. J. Res.	National Research Council of Canada: Canadian Journal of Research
Caoutch. Guttap.	Le Caoutchouc et la Gutta-percha
Č. čsl. Lékárn.	Časopis Československého Lékárnictva
Cell. Ind. Tokyo	Cellulose Industry. The Journal of the Cellulose Institute, Tokyo. Abstracts from the Transactions
Cellulosech.	Cellulosechemie
Cereal Chem.	Cereal Chemistry
Ceylon J. Sci.	Ceylon Journal of Science
Chaleur Ind.	Chaleur et Industrie
Ch. Apparatur	Chemische Apparatur
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts
Chem. Age London	The Chemical Age. London
Chem. Age N. Y.	Chemical Age. New York
Chem.-Analyst	The Chemist-Analyst
Chem. and Ind.	Chemistry and Industry [Review]
Chem. Bl. Chicago	The Chemical Bulletin. Chicago
Chem. China	Chemistry (China)
Chem. Color Oil Rec.	The Chemical, Color & Oil Record
Chem. Engineer	The Chemical Engineer. New York
Chemicals	Chemicals. New York
Chemie	Die Chemie. Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker: A
Chem. Listy	Chemické Listy pro Vědu a Průmysl
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering

Kürzung	Titel
Chem. N.	The Chemical News and Journal of Physical {⟨122ff:⟩ Industrial} Science
Chem. Obzor	Chemický Obzor. Praha
Chem. Record-Age	Chemical Record-Age
Chem. Res. spec. Rep.	Department of Scientific and Industrial Research; Chemical Research: Special Reports
Chem. Reviews	Chemical Reviews. Baltimore
Chem. Trade J.	The Chemical Trade Journal and Chemical Engineer
Chem. Weekb.	Chemisch Weekblad
Ch. Fab.	Die Chemische Fabrik. Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker, B
Ch. I.	Die chemische Industrie [⟨57ff.:⟩ Nachrichten-Ausgabe]
Chim. et Ind.	Chimie et Industrie. Paris
Chim.-farm. Promyšl.	Chimiko-farmacevtičeskaja Promyšlennost' ⟨russ.⟩
Chimica e Ind.	La Chimica e L'Industria. Milano
Chim. tverd. Topl.	Chimija Tverdogo Topliva ⟨russ.⟩
Chin. J. Physiol.	The Chinese Journal of Physiology
Ch. Rdsch. Mitteleur. Balkan	Chemische Rundschau [⟨3ff.:⟩ für Mitteleuropa und den Balkan]
Ch. Tech.	Die Chemische Technik. Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker: B
Ch. Umschau Fette	Chemische Umschau auf dem Gebiet der Fette, Öle, Wachse und Harze
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
Ch. Zelle Gewebe	Chemie der Zelle und Gewebe
Collect. Trav. chim. Tchécosl.	Collection des Travaux Chimiques de Tchécoslovaquie. Collection of Czechoslovak Chemical Communications
Collegium	Collegium. Darmstadt
Colloid Symp. Mon.	Colloid Symposium Monograph
Comment. biol. Helsingfors	Societas Scientiarum Fennica: Commentationes Biologicae. Helsingfors
Comment. phys.-math. Helsingfors	Societas Scientiarum Fennica: Commentationes Physico-mathematicae. Helsingfors
Contrib. Boyce Thompson Inst.	Contributions from Boyce Thompson Institute
Contrib. Estudio Cienc. fis. La Plata	Universidad Nacional de la Plata: Contribución al Estudio de las Ciencias físicas y matemáticas; Serie matemático-física
C. r.	Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences
C. r. Conf. int. Chim.	Comptes Rendus de la Conférence Internationale de la Chimie
C. r. Congr. Chim. ind.	Congrès de Chimie Industrielle. Comptes Rendus
C. r. Doklady	Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.
C. r. Soc. Biol.	Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances et Mémoires de la Société de Biologie [et de ses Filiales et Associées]
C. r. Soc. Phys. Genève	Compte rendu des Séances de la Société de Physique et l'Histoire Naturelle de Genève. Supplément aux Archives des Sciences Physiques et Naturelles
C. r. Trav. Carlsberg	Comptes Rendus des Travaux du Laboratoire [de] Carlsberg
Cuir tech.	Cuir Technique. Paris
Curr. Sci.	Current Science. Bangalore
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal
D.A.B.	Deutsches Arzneibuch (6. Ausg. Berlin 1926)
Danske Vid. Selsk. Skr.	Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, Naturvidenskabelig og Mathematisk Afdeling
Dansk Tidskr. Farm.	Dansk Tidsskrift for Farmaci
Desinf.	Desinfektion. Berlin
Doc. scient.	Documentation Scientifique. Paris
Doklady Akad. S.S.S.R.	Doklady Akademii Nauk S.S.S.R. ⟨russ.⟩. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'Union des Républiques Soviétiques Socialistes
Doklady ross. Akad.	Doklady Rossijskoj Akademii Nauk ⟨russ.⟩. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Russie

Kürzung	Titel
D.R.P.	Deutsches Reichspatent
Dtsch. Apoth.-Ztg.	Deutsche Apotheker-Zeitung; ⟨vorübergehend:⟩ Standeszeitung Deutscher Apotheker
Dtsch. Arch. klin. Med.	Deutsches Archiv für Klinische Medizin
Dtsch. Essigind.	Die Deutsche Essigindustrie
Dtsch. Färber-Ztg.	Deutsche Färber-Zeitung
Dtsch. med. Wschr.	Deutsche Medizinische Wochenschrift
Dtsch. Parf.-Ztg.	Deutsche Parfümeriezeitung
Dtsch. tierärztl. Wschr.	Deutsche tierärztliche Wochenschrift
Dtsch. Wollengew.	Das Deutsche Wollen-Gewerbe
Dtsch. Z. ger. Med.	Deutsche Zeitschrift für die gesamte Gerichtliche Medizin
Dtsch. Zuckerind.	Die Deutsche Zuckerindustrie. Berlin
Dublin J. med. Sci.	The Dublin Journal of Medical Science
Dyer, Calico Printer	The Dyer, Calico Printer, Bleacher, Finisher and Textile Review
Dyer, Text. Printer	The Dyer, Textile Printer, Bleacher and Finisher
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift
Electrotech. J.	Electrotechnical Journal. Tokyo
Endocrin.	Endocrinology. Los Angeles
Eng.	Engineering. London
Eng. Mining J.	Engineering and Mining Journal
Eng. Mining J.-Press	Engineering and Mining Journal-Press
Eng. Mining Wd.	Engineering and Mining World
Enzymol.	Enzymologia. Haag
E. P.	Englisches Patent
Erdöl Teer	Erdöl und Teer
Ergebn. Enzymf.	Ergebnisse der Enzymforschung
Ergebn. exakt. Naturwiss.	Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften
Ergebn. Physiol.	bis **34**: Ergebnisse der Physiologie; **35, 36**: Ergebnisse der Physiologie und Experimentellen Pharmakologie; **37ff.**: Ergebnisse der Physiologie, Biologischen Chemie und Experimentellen Pharmakologie
Ergebn. Vitamin-Hormonf.	Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung
Ergebn. Zahnheilk.	Ergebnisse der gesamten Zahnheilkunde
Ernährg. Pfl.	Die Ernährung der Pflanze
Exp. Stat. Rec.	U. S. Department of Agriculture: Experiment Station Record
Farbe Lack	Farbe und Lack
Farben-Ztg.	Farben-Zeitung
Farmacevtičnij Ž.	Farmacevtičnij Žurnal. Charkiv, Kiiv ⟨ukr.⟩
Farmacista ital.	Il Farmacista Italiano
Farmac. Ž. Chafkov	Farmacevtičeskij Žurnal. Chafkov ⟨russ.⟩
Farm. i. Farmakol.	Farmacija i Farmakologija ⟨russ.⟩
Faserst. Spinnpf.	[Deutsche] Faserstoffe und Spinnpflanzen
Fermentf.	Fermentforschung
Fettch. Umschau	Fettchemische Umschau
Fette, Seifen	Fette und Seifen
Finska Kemistsamf. Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden [Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja]
Fiziol. Ž.	Fiziologičeskij Žurnal S.S.S.R. ⟨russ.⟩. Journal of Physiology of U.S.S.R.
Flora	Flora oder Allgemeine Botanische Zeitung
Fol. endocrin. japon.	Folia Endocrinologica Japonica
Fol. med. Napoli	Folia Medica. Napoli
Fol. pharmacol. japon.	Folia Pharmacologica Japonica
Food Manuf.	Food Manufacture
Forh. norske Vidensk. Selsk.	Det Kongelige Norske Videnskabers Selskabs Forhandlinger

Kürzung	Titel
Forschg. Milchwirtsch. Molkereiw.	Forschungen auf dem Gebiete der Milchwirtschaft und des Molkereiwesens
Forschungsd.	Der Forschungsdienst
Fortsch.Ch.org.Naturst.	Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe
Fortsch. Ch., Phys.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Fortsch. Landw.	Fortschritte der Landwirtschaft. Wien
Fortsch. Med.	Fortschritte der Medizin. Berlin
Fortsch. Min.	Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie. Jena
Fortsch. Therap.	Fortschritte der Therapie
F. P.	Französisches Patent
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie ⟨begründet von FRESENIUS⟩
Frdl.	Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. Dargestellt von P. FRIEDLÄNDER ⟨Ab 14 fortgeführt von H. E. FIERZ-DAVID.⟩ Berlin: Springer. 1888ff.
Fruit Prod. J.	The Fruit Products Journal and American Vinegar Industry
Fuel	Fuel in Science and Practice
Fukuoka Acta med.	Fukuoka Ikwadaigaku Zasshi. Fukuoka Acta Medica
G.	Gazzetta Chimica Italiana
Gas J.	Gas Journal. London
Gas-Wasserfach	Das Gas- und Wasserfach
Geneesk. Tijdsch. Nederl.-Indië	Geneeskundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië
Gen. Electr. Rev.	General Electric Review. Schenectady
Gesundh.-Ing.	Gesundheitsingenieur
Giorn. Biol. appl.	Giornale di Biologia Applicata alla Industria Chimica [ed Alimentare]
Giorn. Biol. ind.	Giornale di Biologia Industriale, Agraria ed Alimentare
Giorn. Chim. ind. appl.	Giornale di Chimica Industriale ed Applicata
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Glasnik chem. Društva Jugosl.	Glasnik Chemiskog Društva Kral'evine Jugoslavije. Bulletin de la Société Chimique du Royaume de Yougoslavie
Glückauf	Glückauf. Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift
Godišnik Univ. Sofia	Godišnik na Sofijskija Universitet; Fiziko-matemat. Fakultet ⟨bulg.⟩. Annuaire de l'Université de Sofia; Faculté Physico-mathématique
Gummi-Ztg.	Gummi-Zeitung
H.	HOPPE-SEYLERS Zeitschrift für Physiologische Chemie
Halle Cuirs Spl.	La Halle aux Cuirs. Supplément Technique Mensuel.
Heil-Gewürz-Pfl.	Heil- und Gewürz-Pflanzen. Mitteilungen der Deutschen Hortus-Gesellschaft
Helv.	Helvetica Chimica Acta
Helv. phys. Acta	Helvetica Physica Acta
Het Gas	Het Gas. Hertogenbosch
Hospitalstid.	Hospitalstidende. København
Hvalrådets Skr.	Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo: Hvalrådets Skrifter. Scientific Results of Marine Biological Research
Ind. Chemist	The Industrial Chemist and Chemical Manufacturer
Ind. chimica	L'Industria Chimica. Il Notiziario Chimico-industriale
Ind. chimique	L'Industrie Chimique [et le Phosphate Réunis]
Ind. Eng. Chem.	Industrial and Engineering Chemistry [Industrial Edition]
Ind. Eng. Chem. Anal.	,, ,, ,, ,, Analytical Edition
Ind. Eng. Chem. News	,, ,, ,, ,, News Edition
Indian Forest Rec.	The Indian Forest Records
Indian J. med. Res.	The Indian Journal of Medical Research
Indian J. Phys.	Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science
Indian med. Gaz.	The Indian Medical Gazette

Kürzung	Titel
India Rubber J.	The India Rubber Journal
Ind. saccarif. ital.	L'Industria Saccarifera Italiana
Ing. Chimiste	L'Ingénieur Chimiste. Bruxelles
Ing. Vet.-Akad. Handl.	Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar
Iowa Coll. J.	Iowa State College Journal of Science
Ir. J. med. Sci.	The Irish Journal of Medical Science
Iron Age	The Iron Age
Izv. Akad. S.S.S.R.	Izvestija Akademii Nauk Sojuza Sovetskich Socialističeskich Respublik ⟨russ.⟩. Bulletin de l'Académie des Sciences de l'Union des Républiques Soviétiques Socialistes. [⟨1928ff.:⟩ Otdelenie Matematičeskich i Estestvennych Nauk. Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles]
Izv. biol. Inst. Perm. Univ.	Izvestija Biologičeskogo Naučno-izsledovatel'skogo Instituta i Biologičeskoj Stancii pri Permskom Gosudarstvennom Universitete ⟨russ.⟩. Bulletin de l'Institut des Recherches Biologiques et de la Station Biologique a l'Université de Perm
Izv. imp. Akad. Petrog.	Izvestija Imperatorskoj Akademii Nauk ⟨russ.⟩. Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences. Petrograd
Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.	Izvestija Instituta Fiziko-chimičeskogo Analiza ⟨russ.⟩. Annales de l'Institut d'Analyse Physico-chimique
Izv. Inst. Platiny	Izvestija Instituta po Izučeniju Platiny i drugich Blagorodnych Metallov ⟨russ.⟩. Annales de l'Institut du Platine et des autres Métaux Précieux
Izv. Ivanovo-Voznesensk. politech. Inst.	Izvestija Ivanovo-Voznesenskogo Politechničeskogo Instituta ⟨russ.⟩. Bulletin de l'Institut Polytechnique à Ivanovo-Vosniesensk
Izv. jugosl. Akad.	Jugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti u Zagrebu: Izvješća o Raspravama Mat.-prirodoslovnoga Razreda. Académie des Sciences et des Arts des Slaves de Sud de Zagreb: Bulletin des Travaux de la Classe Mathématique et Naturelle
Izv. ross. Akad.	Izvestija Rossijskoj Akademii Nauk ⟨russ.⟩. Bulletin de l'Académie des Sciences de Russie
Izv. Sektora fiz.-chim. Anal.	Akademija Nauk S.S.S.R., Institut Obščej i Neorganičeskoj Chimii: IzvestijaSektora Fiziko-chimičeskogo Analiza ⟨russ.⟩. Institut de Chimie Générale: Annales du Secteur d'Analyse Physico-chimique
Izv. teplotech. Inst.	Izvestija Teplotechničeskogo Instituta ⟨russ.⟩
Izv. ural. politech. Inst.	Izvestija Ural'skogo Politechničeskogo Instituta ⟨russ.⟩. Annales de l'Institut Polytechnique de l'Oural
J.	⟨Liebig-Kopps⟩ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
J. agric. chem. Soc. Japan	Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan. Abstracts
J. agric. Res.	Journal of Agricultural Research
J. agric. Sci.	The Journal of Agricultural Science
J. am. Leather Chem. Assoc.	The Journal of the American Leather Chemists' Association
J. am. med. Assoc.	The Journal of the American Medical Association
J. am. pharm. Assoc.	Journal of the American Pharmaceutical Association
Japan. J. Chem.	Japanese Journal of Chemistry
Japan. J. med. Sci.	Japanese Journal of Medical Sciences
Japan. J. Phys.	Japanese Journal of Physics
Japan med. Wd.	The Japan Medical World [Nippon No Ikai]. Tokyo
J. asiat. Soc. Bengal	Journal of the Asiatic Society of Bengal, Science
J. Assoc. agric. Chemists	Journal of the Association of Official Agricultural Chemists
J. Bacteriol.	Journal of Bacteriology. Baltimore
Jber. chem.-tech. Reichsanst.	Jahresbericht der Chemisch-technischen Reichsanstalt
Jber. Pharm.	Jahresbericht der Pharmazie
J. Biochem. Tokyo	The Journal of Biochemistry. Tokyo
J. biol. Chem.	The Journal of Biological Chemistry

Kürzung	Titel
J. Bioph. Tokyo	The Journal of Biophysics. Tokyo
Jb. Radioakt. Elektr.	Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik
Jb. wiss. Bot.	Jahrbücher für Wissenschaftliche Botanik
J. Cancer Res.	The Journal of Cancer Research
J. chem. Educ.	Journal of Chemical Education
J. chem. Eng. China	Journal of Chemical Engineering China
J. Chemotherapy	Journal of Chemotherapy and Advanced Therapeutics
J. chem. Phys.	The Journal of Chemical Physics. Lancaster, Pa.
J. chem. Soc. Japan	Journal of the Chemical Society of Japan
J. Chim. phys.	Journal de Chimie Physique [et Revue Générale des Colloïdes]
J. chin. chem. Soc.	Journal of the Chinese Chemical Society
J. Coll. Agric. Univ. Tokyo	Journal of the College of Agriculture, Imperial University of Tokyo {⟨12ff.:⟩ Tokyo Imperial University}
J.Coll.Eng.TokyoUniv.	Journal of the College of Engineering, Tokyo Imperial University
J.Coll.Sci.Univ.Tokyo	Journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo
J. Dairy Sci.	Journal of Dairy Science
J. Departm. Agric. Kyushu Univ.	Journal of the Department of Agriculture, Kyushu Imperial University
J. exp. Biol.	The Journal of Experimental Biology
J. exp. Medicine	The Journal of Experimental Medicine
J. Fabr. Sucre	Journal des Fabricants de Sucre
J.Fac.Eng.TokyoUniv.	Journal of the Faculty of Engineering, Tokyo Imperial University
J. Fac. Sci. Hokkaido	Journal of the Faculty of Science, Hokkaido Imperial University
J. Fac. Sci. Univ. Tokyo	Journal of the Faculty of Science, Imperial University of Tokyo
J. Four électr.	Journal du Four Électrique [et des Industries Électrochimiques]
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Fuel Soc. Japan	Journal of the Fuel Society of Japan (Nenryo Kyokwai Shi)
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und Verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung
J. gen. Physiol.	The Journal of General Physiology. Baltimore
J. Hyg.	The Journal of Hygiene. London
J. Immunol.	The Journal of Immunology
J. ind. Eng. Chem.	The Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. ind. Hyg.	The Journal of Industrial Hygiene [and Toxicology]
J. indian chem. Soc.	[⟨1—4:⟩ Quarterly] Journal of the Indian Chemical Society
J. indian chem. Soc. News	Industrial and News Edition of the Journal of the Indian Chemical Society
J. indian Inst. Sci.	Journal of the Indian Institute of Science
J. infect. Diseases	The Journal of Infectious Diseases
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Inst. Petr. Technol.	Journal of the Institution of Petroleum Technologists
J. Labor. clin. Med.	The Journal of Laboratory and Clinical Medicine
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. Méd. Bordeaux	Journal de Médecine de Bordeaux [et du Sud-Ouest]
J. metabol. Res.	The Journal of Metabolic Research
J. Nutrit.	The Journal of Nutrition
J. Oil Col. Chem. Assoc.	Journal of the Oil and Colour Chemists' Association
J. Oil Fat Ind.	Journal of Oil and Fat Industries
J. opt. Soc. Am.	Journal of the Optical Society of America [and Review of Scientific Instruments]
J. org. Chem.	The Journal of Organic Chemistry
J. orient. Med.	Journal of Oriental Medicine
J. Path. Bact.	The Journal of Pathology and Bacteriology
J. Pharmacol. exp. Therap.	The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Als. Lorr.	Journal de Pharmacie d'Alsace et de Lorraine
J. Pharm. Belg.	Journal de Pharmacie de Belgique
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie

Kürzung	Titel
J. pharm. Soc. Japan	Journal of the Pharmaceutical Society of Japan (Yakugakuzasshi)
J. phys. Chem.	The Journal of Physical Chemistry. Baltimore
J. Physiol.	The Journal of Physiology. London
J. Physiol. Path.	Journal de Physiologie et de Pathologie Générale
J. Phys. Rad.	Le Journal de Physique et le Radium. Paris
J. Phys. théor. appl.	Journal de Physique Théorique et Appliquée. Paris
J. pr.	Journal für Praktische Chemie
J. Pr. asiat. Soc. Bengal	Journal and Proceedings of the Asiatic Society of Bengal
J. Pr. Soc. N. S. Wales	Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales
J. Pr. Soc. west. Australia	Journal and Proceedings of the Royal Society of Western Australia
J. Res. Bur. Stand.	Journal of Research of the National Bureau of Standards
J. Rheol.	Journal of Rheology
J. roy. tech. Coll.	The Journal of the Royal Technical College. Glasgow
J. Sci. Assoc. Vizianagaram	Journal of the Science Association, Maharajah's College. Vizianagaram
J. Sci. Hiroshima	Journal of Science of the Hiroshima University, Series A
J. Soc. Automot. Eng.	Journal of the Society of Automotive Engineers
J. Soc. chem. Ind.	bis **44**: Journal of the Society of Chemical Industry; **45**ff: Journal of the Society of Chemical Industry, Transactions [and Communications]
J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.	The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan. Supplemental Binding
J. Soc. Dyers Col.	The Journal of the Society of Dyers and Colourists
J. Soc. west. Australia	Journal of the Royal Society of Western Australia
J. Textile Inst.	The Journal of Textile Institute. Manchester
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie oder der Physiologischen und Pathologischen Chemie
J. Tokyo chem. Soc.	Journal of the Tokyo Chemical Society
J. Univ. Bombay	Journal of the University of Bombay
J. Urol. Baltim.	The Journal of Urology. Baltimore
J. Urol. méd.	Journal d'Urologie Médicale et Chirurgicale. Paris
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kali	Kali [⟨25ff:⟩ Verwandte Salze und Erdöl]
Kansas Univ. Sci. Bl.	The Kansas University Science Bulletin
Kaučuk Rez.	Kaučuk i Rezina ⟨russ.⟩. Caoutchouc and Rubber
Kautschuk	Kautschuk. Berlin
Kimya Ann.	Kimya Annali ⟨türk.⟩ (Annales de Chimie)
Kis. Közlem.	Kisérletügyi Közlemények (Mitteilungen der Landwirtschaftlichen Versuchsstationen Ungarns)
Klepzigs Textil-Z.	Klepzigs Textil-Zeitschrift
Klin. Wschr.	Klinische Wochenschrift
Koks i Chim.	Koks i Chimija ⟨russ.⟩. Koks und Chemie. Coke and Chemistry
Kō. Kwa. Za.	Kōgyō Kwagaku Zasshi (japan.) ⟨Zeitschrift der Gesellschaft für Chemische Industrie⟩
Koll. Beih.	Kolloid[chemische] Beihefte (Ergänzungshefte zur Kolloid-Zeitschrift)
Koll.-Z.	Kolloid-Zeitschrift
Koll. Žu.	Kolloidnyj Žurnal ⟨russ.⟩. Colloid Journal
Kunstsd.	Die Kunstseide
Kunstsd. Zellw.	Kunstseide und Zellwolle
Kunstst.	Kunststoffe
Labor. Praktika	Laboratornaja Praktika ⟨russ.⟩. La Pratique du Laboratoire
La Nature	La Nature. Paris
Lancet	The Lancet. London
Landolt-Börnst.	LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL: Physikalisch-Chemische Tabellen. 5. Aufl. Berlin: Springer. 1923ff.
Landw. Jb.	Landwirtschaftliche Jahrbücher
Landw. Jb. Schweiz	Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz

Kürzung	Titel
Landw. Ztg.	FÜHLINGS Landwirtschaftliche Zeitung
Le Cancer	Le Cancer. Bruxelles
Leipz. Monatschr. Textilind.	Leipziger Monatschrift für Textil-Industrie
Listy cukrovar.	Listy Cukrovarnické. V Praze
Lotos	Lotos. Naturwissenschaftliche Zeitschrift. Prag
L. V. St.	Die Landwirtschaftlichen Versuchsstationen
M.	Monatshefte für Chemie und Verwandte Teile anderer Wissenschaften
Mag. chem. Folyóirat	Magyar Chemiai Folyóirat
Mag. gyógysz. Társ. Ért.	Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitője [⟨8ff.:⟩ Berichte der Ungarischen Pharmazeutischen Gesellschaft]
Manufact. Chemist J.	The Manufacturing Chemist and Pharmaceutical, Cosmetic and Photographic Trade Journal ⟨bzw. Nachfolger mit geringen Titeländerungen⟩
Maslob. žir. Delo	Maslobojno-žirovoe Delo ⟨russ.⟩
Math.-fys. Medd. danske Vid. Selsk.	Mathematisk-fysiske Meddelelser udgivne af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab
Mat. természettud. Értesitő	Matematikai és Természettudományi Értesitő. A Magyar Tudományos Akadémia III. Osztályának Folyóirata. Mathematischer u. Naturwissenschaftlicher Anzeiger d. Ungarischen Akademie der Wissenschaften
Med. Ch. I. G.	Medizin und Chemie. Abhandlungen aus den Medizinisch-chemischen Forschungsstätten der I. G. Farbenindustrie A.G.
Medd. Carlsberg	Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet
Medd. Ing. Vet. Akad.	Ingeniörs Vetenskaps Akademien: Meddelanden
Medd. Vet.-Akad. Nobelinst.	Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut
Meded. Rijksinst. pharmacoth. Onderzoek	Mededeelingen van het Rijks-Instituut voor Pharmacotherapeutisch Onderzoek
Med. Klinik	Medizinische Klinik
Med. Welt	Die Medizinische Welt. Berlin
Melliand Textilb.	1—3: Textilberichte über Wissenschaft, Industrie und Handel ⟨Hrsg. v. MELLIAND⟩ 4ff: MELLIAND[s] Textilberichte
Mém. Acad. Belg. 8°	Académie Royale de Belgique, Classe des Sciences: Mémoires. Collection in —8°.
Mém. Acad. Inst. France	Mémoires de l'Académie [Royale] des Sciences de l'Institut [Impérial] de France
Mem. Accad. Ital.	Reale Accademia d'Italia: Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Mem. Accad. Lincei	Atti della Reale Accademia [Nazionale] dei Lincei: Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Mem. Coll. Agric. Kyoto	Memoirs of the College of Agriculture, Kyoto Imp. University, Chemical Series
Mem. Coll. Sci. Eng. Kyoto	Memoirs of the College of Science and Engineering (Kyoto Imperial University)
Mem. Coll. Sci. Kyoto	Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University
Mém. Poud.	Mémorial des Poudres
Mem. Pr. Manchester Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society (Manchester Memoirs)
Mem. Ryojun Coll. Eng.	Memoirs of the Ryojun College of Engineering
Mercks Jber.	E. MERCKS Jahresbericht über Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie
Metal Ind. London	The Metal Industry. London
Metall Erz	Metall und Erz. Halle (S.)
Metan	Metan. Lwów
Mikroch.	Mikrochemie. Wien
Mikroch. Acta	Mikrochimica Acta
Milchwirtsch. Forsch.	Milchwirtschaftliche Forschungen

Kürzung	Titel
Milchwirtsch. Zbl.	Milchwirtschaftliches Zentralblatt. [Wissenschaftliche Beilage zur Milch-Zeitung]
Militärw. tech. Mitt. Wien	Militärwissenschaftliche und Technische Mitteilungen. Wien
Mining Met.	Mining and Metallurgy
Min. Mag.	The Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society
Min. petrogr. Mitt.	Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie, Abt. B: Mineralogische und Petrographische Mitteilungen
Min. Yearb. Bur. Mines	Department of the Interior, Bureau of Mines: Minerals Yearbook. Washington
Mitt. Braunk.-Forschg. Berl.	Mitteilungen der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin
Mitt. dtsch. Materialpr.-Anst.	Mitteilungen der Deutschen Materialprüfungsanstalten
Mitt. Kaliforsch.-Anst.	Mitteilungen der Kaliforschungsanstalt G.m.b.H.
Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau	Mitteilungen aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinstitut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Breslau
Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene. Travaux de Chimie Alimentaire et d'Hygiène
Mitt. Materialpr. Berl.	Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt [⟨41 ff.:⟩ und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung] zu Berlin-Dahlem
Mitt. med. Ges. Okayama	Okayama-Igakkai-Zasshi [Mitteilungen der Medizinischen Gesellschaft zu Okayama]
Mod. Plastics	Modern Plastics
Monatbull. Schw. Gas-Wasserf.	Monatsbulletin des Schweizerischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern. Bulletin Mensuel de la Société Suisse de l'Industrie du Gaz et des Eaux
Monath. Seide Kunstsd.	Monatshefte für Seide und Kunstseide
Monatschr. Kinderheilk.	Monatsschrift für Kinderheilkunde
Monatschr. Textilind.	Monatschrift für Textil-Industrie
Monit. Prod. chim.	Le Moniteur des Produits Chimiques
Monit. scient.	Moniteur Scientifique du Docteur Quesneville
Monthly Bl. agric. Sci.	International Institute of Agriculture: Monthly Bulletin of Agricultural Science and Practice. Reprint from the International Review of Agriculture
Münch. med. Wschr.	Münchener Medizinische Wochenschrift
Nachr. Akad. Göttingen	Nachrichten von der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen (Sozietät der Reichsakademie), Mathematisch-physikalische Klasse
Nachr. Ges. Wiss. Göttingen	Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse
Nation. Cent. Univ. Sci. Rep.	National Central University Science Reports
Nation. Petr. News	National Petroleum News
Nature	Nature. London
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Natuurw. Tijdsch.	Natuurwetenschappelijk Tijdschrift
N. Cim.	Il Nuovo Cimento
Nederl. Tijdsch. Geneesk.	Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde
Nederl. Tijdsch. Natuurk.	Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde
Neft. Chozjajstvo	Neftjanoe [i Slancevoe] Chozjajstvo ⟨russ.⟩
Nitrocell.	Nitrocellulose
Norsk geol. Tidskr.	Norsk Geologisk Tidsskrift
Notiz. chim. ind.	Il Notiziario Chimico-industriale
Nouv. Chim.	Nouvelles de la Chimie

Kürzung	Titel
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar, A: Matematik och Naturvetenskap
Öle, Fette, Wachse	Öle, Fette, Wachse [⟨1936 Nr. 7ff.:⟩ Seife, Kosmetik]
Öl-Fett-Ind.	Die Öl- und Fettindustrie. Wien
Öl-Fett-Ztg.	Allgemeine Öl- und Fettzeitung
Öl Kohle	Öl und Kohle [⟨1935ff.:⟩ vereinigt mit Erdöl und Teer]
Öst. bot. Z.	Österreichische Botanische Zeitschrift
Öst. Chemiker-Ztg.	Österreichische Chemiker-Zeitung
Öst.-ung. Z. Zuckerind. Landw.	Österreichisch-Ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft
Oil Fat Ind.	Oil and Fat Industries
Oil Gas J.	The Oil and Gas Journal
Oil Soap	Oil and Soap
Oklahoma agric. Exp. Stat. Bl.	Oklahoma Agricultural Experiment Station: Bulletin
Onderstepoort J.	The Onderstepoort Journal of Veterinary Science and Animal Industry
Org. Synth.	Organic Syntheses, New York. Deutsche Ausgabe, Braunschweig
Paper Trade J.	Paper Trade Journal
Papierf.	Der Papier-Fabrikant. Wochenausgabe. Techn.-wissensch. Teil
Parf. France	Les Parfums de France
Parf. mod.	La Parfumerie Moderne
Parfümeur Augsb.	Der Parfümeur. Beiblatt zur Seifensieder-Zeitung. Augsburg
Parf.-Ztg. Wien	Parfümerie-Zeitung. Wien
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle für Deutschland
Perfum. essent. Oil Rec.	Perfumery and Essential Oil Record
Period. Min.	Periodico di Mineralogia
Petr.	Petroleum. Berlin
Petr. Age	Petroleum Age [and Service Station Merchandising]. Chicago, New York
Petr. Mag.	Petroleum Magazine. Chicago
Petr. Technol.	Petroleum Technology. York, Pa.
Petr. Times	The Petroleum Times
Pflügers Arch. Physiol.	PFLÜGERS Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere
Pharmacia	Pharmacia. Reval
Pharm. Acta Helv.	Pharmaceutica Acta Helvetiae
Pharm. Ber.	Pharmazeutische Berichte. Leverkusen, I. G. Farbenind.
Pharm. J.	The Pharmaceutical Journal [and Pharmacist]
Pharm. Monath.	Pharmazeutische Monatshefte ⟨Beilage zu: Pharmazeutische Post⟩
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Pharm. Presse	Pharmazeutische Presse
Pharm. Tijdschr. Nederl.-Indië	Pharmaceutisch Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië
Pharm. Weekb.	Pharmaceutisch Weekblad voor Nederland
Pharm. Ztg.	[Die Deutsche] Pharmazeutische Zeitung
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre
Philippine J. Sci.	The Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Phot. Ind.	Die Photographische Industrie
Phot. J.	The Photographic Journal
Phot. Korresp.	Photographische Korrespondenz
Physica	1—13: Physica. Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde Fortgesetzt als: Physica. Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles, Série IV A ⟨1 = 1934⟩

Kürzung	Titel
Phys. Rev.	The Physical Review
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift. Leipzig
Phys. Z. Sowjet.	Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion
Physiol. Rev.	Physiological Reviews. Baltimore
Planta	Planta. Archiv für Wissenschaftliche Botanik = Zeitschrift für Wissenschaftliche Biologie, Abt. E
Plant Physiol.	Plant Physiology
Policl., Sez. prat.	Policlinico, Sezione Pratica. Roma
Pr. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy. Tokyo
Prace Komisji lekar. Poznań	Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk: Prace Komisji Lekarskiej
Pr. Akad. Amsterdam	Koninklijke [Nederlandsche] Akademie van Wetenschappen te Amsterdam: Proceedings [of the Section of Sciences]
Prakt. Desinf.	Der Praktische Desinfektor
Praktika Athen	Praktika tes Akademias Athenon
Pr. am. Acad. Arts Sci.	Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences
Pr. Cambridge phil. Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society. London
Pr. Durham phil. Soc.	Proceedings of the University of Durham Philosophical Society
Pr. Indiana Acad.	Proceedings of the Indiana Academy of Science
Pr. indian Acad.	Proceedings of the Indian Academy of Sciences
Pr. indian Assoc. Cult. Sci.	Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science
Pr. indian Sci. Congr.	Proceedings of the Indian Science Congress
Pr. irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy
Pr. Leeds phil. lit. Soc.	Proceedings of the Leeds Philosophical and Literary Society, Scientific Section
Pr. nation. Acad. India	Proceedings of the National Academy of Sciences, India
Pr. nation. Acad. USA.	Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America
Pr. nova scot. Inst.	Proceedings of the Nova Scotian Institute of Science
Promyšl. org. Chim.	Promyšlennost' Organičeskoj Chimii ⟨russ.⟩
Protopl.	Protoplasma
Pr. phys.-math. Soc. Japan	Proceedings of the Physico-mathematical Society of Japan. Nippon Suugaku Buturigakkwai Kizi
Pr. phys. Soc. London	Proceedings of the Physical Society [of] London
Pr. roy. canad. Inst.	Proceedings of the Royal Canadian Institute
Pr. roy. Inst. Gr. Britain	Proceedings of the Royal Institution of Great Britain
Pr. roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society. London
Pr. roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Pr. roy. Soc. Med.	Proceedings of the Royal Society of Medicine
Pr. roy. Soc. Queensland	Proceedings of the Royal Society of Queensland
Pr. roy. Soc. Victoria	Proceedings of the Royal Society of Victoria
Pr. Soc. biol. Chemists India	Proceedings of the Society of Biological Chemists (India)
Pr. Soc. exp. Biol. Med.	Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine
Pr. Trans. nova scot. Inst.	The Proceedings and Transactions of the Nova Scotian Institute of Science
Przeg. chem.	Przegląd Chemiczny
Przem. chem.	Przemysł Chemiczny
Publ. Carnegie Inst.	Carnegie Institution of Washington: Publications
Publ. Health Rep.	Treasury Dep. U. S. Public Health Service: Public Health Reports
Quart. J. exp. Physiol.	Quarterly Journal of Experimental Physiology
Quart. J. indian chem. Soc.	Quarterly Journal of the Indian Chemical Society
Quart. J. Pharm. Pharmacol.	Quarterly Journal of Pharmacy and Pharmacology, incorporating the Year Book of Pharmacy
Quím. Ind.	Química e Industria

Kürzung	Titel
R.	Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas [et de Belgique]
R. A. L.	Bis [6] 29: Atti della Reale Accademia [Nazionale] dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali: Rendiconti; [7] 1ff.: Atti della Reale Accademia d'Italia: Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Rasāyanam	Rasāyanam (Journal for the Progress of Chemical Science)
Rass. Clin. Terap.	Rassegna di Clinica, Terapia e Scienze Affini
Rayon Rec.	The Rayon Record
Rayon Textile Monthly	Rayon Textile Monthly
Rec. Trav. bot. néerl.	Recueil des Travaux Botaniques Néerlandais
Rend. Accad. Sci. fis. Napoli	Rendiconto dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche (Classe della Società Reale di Napoli)
Rend. Fac. Sci. Cagliari	Rendiconti del Seminario della Facoltà di Scienze della R. Università di Cagliari
Rend. Ist. lomb.	Reale Istituto Lombardo di Scienze e Lettere: Rendiconti
Rep. aeron. Res. Inst. Tokyo	Tokyo Imperial University: Report of the Aeronautical Research Institute
Rev. brasil. Chim.	Revista Brasileira de Chimica (Sciencia & Industria) (São Paulo)
Rev. Chim. ind.	La Revue de Chimie Industrielle
Rev. Chim. ind. Monit. scient.	La Revue de Chimie Industrielle et Le Moniteur Scientifique Quesneville Réunis
Rev. Chim. pura appl.	Revista de Chimica Pura e Applicada. [Revista de Química Pura e Aplicada]. Porto
Rev. Fac. Cienc. quím.	Revista de la Facultad de Ciencias Químicas (Univ. Nacional de La Plata)
Rev. Fac. Sci. Istanbul	Istanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Mecmuasi. Revue de la Faculté des Sciences de l'Université d'Istanbul
Rev. gén. Bot.	Revue Générale de Botanique
Rev. gén. Caoutch.	Revue Générale du Caoutchouc
Rev. gén. Colloïdes	Revue Générale des Colloïdes et de leurs Applications Industrielles
Rev. gén. Mat. col.	Revue Générale des Matières Colorantes, de la Teinture, de l'Impression [du Blanchiment] et des Apprêts
Rev. gén. Mat. plast.	Revue Générale des Matières Plastiques
Rev. gén. Sci. pures appl.	Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées
Rev. Marques, Parf. France	Revue des Marques. Parfums de France
Rev. méd. Suisse rom.	Revue Médicale de la Suisse Romande
Rev. Parf.	Revue de la Parfumerie et des Industries s'y rattachant
Rev. phys. Chem. Japan	Review of Physical Chemistry of Japan
Rev. Prod. chim.	La Revue des Produits Chimiques [et l'Actualité Scientifique réunies]
Rev. Quím. Farm.	Revista de Química e Farmacia. Rio de Janeiro
Rev. scient.	Revue Scientifique [Revue Rose Illustrée]
Ric. scient. Progr. tecn. Econ. naz.	La Ricerca Scientifica ed il Progresso Tecnico nell'Economia Nazionale
Riechstoffind.	Riechstoffindustrie [und Kosmetik]
Rinascenza med.	Rinascenza Medica (Rassegna di Medicina Biologica). Napoli
Riv. ital. Essenze Prof.	Rivista Italiana delle Essenze e Profumi {⟨1932ff.:⟩ delle Essenze, dei Profumi e delle Piante Officinali}
Roczniki Chem.	Roczniki Chemji [(Annales Societatis Chimicae Polonorum)]
Roczniki Farm.	Roczniki Farmacji
Roczniki Nauk roln.	Roczniki Nauk Rolniczych [⟨Vol. 13 ff.⟩ i Leśnych]. Polish Agricultural and Forest Annual
Rubber Chem. Technol.	Rubber Chemistry and Technology
Russa	Revue Universelle des Soies et des Soies Artificielles „Russa"
Russ. fiziol. Ž.	Russkij Fiziologičeskij Žurnal ⟨russ.⟩. Russian Physiological Journal
Sachar	Sachar ⟨russ.⟩. Sugar
Sammlg. Vergiftungsf.	[FÜHNER-WIELANDS] Sammlung von Vergiftungsfällen

Kürzung	Titel
Sber. Akad. Wien	Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. Wien
Sber. bayr. Akad.	Sitzungsberichte der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Bayrischen Akademie der Wissenschaften
Sber. Ges. Naturwiss. Marburg	Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg
Sber. Heidelb. Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
Sber. naturf. Ges. Rostock	Sitzungsberichte und Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Rostock
Sber. phys.-med. Ges. Würzburg	Sitzungsberichte der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg
Sber. preuß. Akad.	Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften [zu Berlin], Physikalisch-mathematische Klasse
Sborník čsl. Akad. zeměd.	Sborník Československé Akademie Zemědělské. Annalen der Tschechoslowakischen Akademie der Landwirtschaft
Sbornik Rabot Chim.	Naučno-techničeskoe Upravlenie V.S.N.Ch.: Trudy Naučno-issledovatel'skich Institutov N.T.U.: Sbornik Rabot po Chimii ⟨russ.⟩. Transactions of the Scientific Institute of the S.-T.D.: Papers on Chemistry
Sbornik Rabot chim. Inst. Karpov	Naučno-techničeskoe Upravlenie V.S.N.Ch.: Sbornik Rabot Chimičeskogo Instituta N.T.U.V.S.N.Ch. imeni Karpova ⟨russ.⟩
Schmerz	1: Der Schmerz; 2ff.: Schmerz, Narkose, Anästhesie
Schultz Tab.	GUSTAV SCHULTZ: Farbstofftabellen. 7. Aufl. von LUDWIG LEHMANN. Leipzig. Bd. I, 1931. Bd. II, 1932. Erg.-Bd. I, 1934. Erg.-Bd. II, 1939.
Schweiz. Apoth.-Ztg.	Schweizerische Apotheker-Zeitung. Journal Suisse de Pharmacie. Giornale Svizzero di Farmacia
Schweiz. Arch. Neurol. Psychiat.	Schweizer Archiv für Neurologie und Psychiatrie. Archives Suisses de Neurologie et de Psychiatrie. Archivio Svizzero di Neurologia e Psychiatria
Schweiz. med. Wschr.	Schweizerische Medizinische Wochenschrift
Schweiz. P.	Schweizer Patent
Schweiz. Wschr. Ch. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie
Sci.	Science. New York
Sci. Culture	Science and Culture. Calcutta
Scient. J. roy. Coll. Sci.	The Scientific Journal of the Royal College of Science. London
Scient. Pap. Bur. Stand.	Department of Commerce and Labor: Scientific Papers of the Bureau of Standards. Washington
Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.	Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research. Tokyo
Scient. Pr. roy. Dublin Soc.	The Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society
Sci. pharm.	Scientia Pharmaceutica ⟨Beilage zu: Pharmazeutische Presse⟩. Wien
Sci. Rep. Inst. infect. Diseases	Scientific Reports from the Government Institute for Infectious Diseases. Tokyo
Sci. Rep. Tôhoku Univ.	The Science Reports of the Tôhoku Imperial University
Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku	Science Reports of the Tokyo Bunrika Daigaku (Tokyo University of Literature and Science)
Seide	Seide. Krefeld
Seife	Die Seife. Wien
Seifens.-Ztg.	Seifensieder-Zeitung
Semana méd.	La Semana Médica. Buenos Aires
Silk J.	The Silk Journal
Silk J. Rayon Wd.	Silk Journal and Rayon World
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Soc.	Journal of the Chemical Society. London
Soil Sci.	Soil Science. Baltimore
Soobšč. nau.-tech. Rab.	Soobščenija o Naučno-techničeskich Rabotach v Respublike ⟨russ.⟩
Sov. Sachar	Sovetskij Sachar ⟨russ.⟩

Kürzung	Titel
Sperim.	Lo Sperimentale. Archivio di Biologia Normale e Patologica
Spisy lék. Fak. Mas. Univ.	Spisy Lékařské Fakulty Masarykovy University, Brno. Publications de la Faculté de Médecine
Spisy přirodov. Karl. Univ.	Spisy vydávané Přírodovědeckou Fakultou Karlovy University. Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Charles. Praha
Spisy přirodov. Mas. Univ.	Spisy vydávané Přírodovědeckou Fakultou Masarykovy University. Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk. Brno
Sprawozd. Chemji Higjeny	Sprawozdania z Prac Działu Chemji Państwowego Zakładu Higjeny. Bulletin des Travaux du Département de Chimie de l'Institut d'Hygiène d'État
Sprawozd. Inst. farm.	Sprawozdania z Prac Państwowego Instytutu Farmaceutycznego. Bulletin des Travaux de l'Institut Pharmaceutique de l'État
Sprawozd. Tow. fizycz.	Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego. Comptes Rendus des Séances de la Société Polonaise de Physique
Stahl Eisen	Stahl und Eisen
Staz. sperim. agrar. ital.	Le Stazione Sperimentali Agrarie Italiane
Südd. Apoth.-Ztg.	Süddeutsche Apotheker-Zeitung
Suomen Kem.	Suomen Kemistilehti [Acta Chemica Fennica]
Svensk farm. Tidskr.	Svensk Farmaceutisk Tidskrift
Svensk kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Sv. Vet.-Akad. Handl.	Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar
Tabač. Promyšl.	Tabačnaja Promyšlennost' SSSR ⟨russ.⟩
Tech. Bl. N.Y. State agric. Exp. Station	New York State Agricultural Experiment Station: Technical Bulletin
Tech. Bl. Oklahoma agric. exp. Station	Oklahoma Agricultural and Mechanical College; Agricultural Experiment Station: Technical Bulletin
Technol. Ch. Pap.-Zellstoff-F.	Technologie und Chemie der Papier- und Zellstoff-Fabrikation ⟨Beilage zum Wochenblatt für Papierfabrikation⟩
Technol. Rep. Tôhoku Univ.	The Technology Reports of the Tôhoku Imperial University. Sendai
Tech. Pap. Bur. Mines	Department of the Interior, Bureau of Mines: Technical Paper. Washington
Teintex	Teintex. Paris
Tekn. Tidskr.	Teknisk Tidskrift. Stockholm
Terapevt. Arch.	Terapevtičeskij Archiv ⟨russ.⟩
Textile Colorist	Textile Colorist. New York
Textile Forschg.	Textile Forschung
Textile Wd.	Textile World. New York
Therap. Gegenw.	Therapie der Gegenwart
Therap. Halbmonath.	Therapeutische Halbmonatshefte
Therap. Monath.	Therapeutische Monatshefte
Tidskr. Kjemi Bergv.	Tidsskrift för Kjemi og Bergvesen
Tierernähr.	Die Tierernährung. Leipzig
Tôhoku J. exp. Med.	The Tôhoku Journal of Experimental Medicine
Trans. am. electroch. Soc.	Transactions of the American Electrochemical Society
Trans. electroch. Soc.	Transactions of the Electrochemical Society. Washington
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society
Trans. Inst. Rubber Ind.	Transactions of the Institution of the Rubber Industry
Trans. Kansas Acad.	Transactions of the Kansas Academy of Science
Trans. opt. Soc.	Transactions of the Optical Society. London
Trans. Pr. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New Zealand Institute
Trans. roy. Soc. Canada	Proceedings and Transactions of the Royal Society of Canada: Transactions of the Royal Society of Canada
Trans. roy. Soc. Edinb.	Transactions of the Royal Society of Edinburgh
Trans. roy. Soc. New Zealand	Transactions and Proceedings of the Royal Society of New Zealand

Kürzung	Titel
Trans. roy. Soc. S. Africa	Transactions of the Royal Society of South Africa
Trudy chim.-farm. Inst.	Naučno-techničeskij Otdel V.S.N.Ch.: Trudy Naučnogo Chimiko-farmacevtičeskogo Instituta ⟨russ.⟩ [Transactions of the Scientific Chemical-pharmaceutical Institute]
Trudy Inst. č. chim. Reakt.	Naučno-techničeskij Otdel V.S.N.Ch.: Trudy Instituta Čistych Chimičeskich Reaktivov ⟨russ.⟩. Transactions of the Institute for Pure Reagents
Trudy Inst. prikl. Chim.	Naučno-techničeskoe Upravlenie V.S.N.Ch.: Trudy Gosudarstvennogo Instituta Prikladnoj Chimii ⟨russ.⟩. Transactions of the State Institute of Applied Chemistry
Trudy jubil. Mendeleev. S.	Trudy Jubilejnogo Mendeleevskogo S-ezda ⟨russ.⟩. Travaux du Congrès Mendeleev
Trudy Mendeleev. S.	Trudy Vsesojuznogo Mendeleevskogo S-ezda po Teoretičeskoj i Prikladnoj Chimii
Trudy sibirsk. sel'skochoz. Akad.	Trudy Sibirskoj Sel'skochozjajstvennoj Akademii ⟨russ.⟩. Transactions of the Siberian Akademy of Agriculture and Forestry
Trudy vitamin. Inst.	Trudy Vsesojuznogo Naučno-issledovatel'skogo Vitaminnogo Instituta Narkompiščeproma S.S.S.R. ⟨russ.⟩. Proceedings of the Scientific Institute for Vitamin Research of the People's Commissariat for Food Industry of the U.S.S.R.
Uč. Zap. Mosk. Univ.	Moskovskij Gosudarstvennyj Universitet: Učenyja Zapiski, Otděl Fiziko-matematičeskij ⟨russ.⟩
Uč. Zap. Saratov. Univ.	Učenye Zapiski Saratovskogo Gosudarstvennogo imeni Černyševskogo Universiteta, Fiziko-techničeskoe i Estestvennoe Otdelenija ⟨russ.⟩
Ukr. biochem. Ž.	Ukraïnśkij Biochemičnij Žurnal ⟨ukr.⟩. The Ukrainian Biochemical Journal
Ukr. chemič. Ž.	Ukraïnśkij Chemičnij Žurnal, Naukova Častina ⟨ukr.⟩. Journal Chimique de l'Ukraine, Partie Scientifique
Umschau	Die Umschau [⟨31 ff.:⟩ in Wissenschaft und Technik]
Univ. Izv. Kiev	Kievskija Universitetskija Izvestija ⟨bzw.⟩ Universitetskija Izvestija ⟨russ.⟩. Kiev
Univ. Kansas Sci. Bl.	University of Kansas Science Bulletin
Univ. Philippines Sci. Bl.	University of the Philippines Natural and Applied Science Bulletin
Uppsala Läkaref. Förh.	Uppsala Läkareförening Förhandlingar
Uspechi Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija G:] Uspechi Chimii ⟨russ.⟩
Uspechi Fiz.	Uspechi Fizičeskich Nauk ⟨russ.⟩
Verh. Akad. Amsterdam	Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Natuurkunde. Amsterdam
Verh. dtsch. phys. Ges.	Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
Verh. Ges. dtsch. Naturf.	Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte
Verh. naturf. Ges. Basel	Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel
Verh. phys.-med. Ges. Würzburg	Verhandlungen der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg
Veröff. wiss. Zentrallab. Agfa	Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung — Agfa — der I. G. Farbenindustrie A.G.
Versl. Akad. Amsterdam	Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam: ⟨1897—1924:⟩ Verslag[en] van den Gewone Vergaderingen der Wis-en natuurkundige Afdeeling, ⟨1925ff.:⟩ Verslag van de Gewone Vergadering der Afdeeling Natuurkunde
Versl. Meded. Akad. Amsterdam	Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Letterkunde. Amsterdam

Kürzung	Titel
Věstník čes. Spol. Nauk	Věstník [Královské] České Společnosti Nauk. Sitzungsberichte der [Kgl.] Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften [⟨1918 ff.:⟩ Mémoires de la Société des Sciences de Bohême]: Třída ⟨II.⟩ Mathematicko-přírodovědecká. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse [Classe des Sciences]
Virch. Arch. path. Anat.	[VIRCHOWS] Archiv für Pathologische Anatomie und Physiologie und für Klinische Medizin
Vjschr. naturf. Ges. Zürich	Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich
Vrač. Delo	Vračebnoe Delo ⟨russ.⟩
Wasser Gas	Wasser und Gas
Wiadom. farm.	Wiadomości Farmaceutyczne
Wien. klin. Wschr.	Wiener Klinische Wochenschrift
Wien. med. Wschr.	Wiener Medizinische Wochenschrift
Wien. pharm. Wschr.	Wiener Pharmazeutische Wochenschrift
Wiss. Ind.	Wissenschaft und Industrie
Wiss. Mitt. öst. Heilmittelst.	Wissenschaftliche Mitteilungen der Österreichischen Heilmittelstelle
Wiss. Veröff. Siemens	Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern {⟨1935 ff.:⟩ aus den Siemens-Werken}
Wochbl. Papierf.	Wochenblatt für Papierfabrikation
Wschr. Brau.	Wochenschrift für Brauerei
Z.	Zeitschrift für Chemie [⟨1860—1864:⟩ und Pharmacie]
Zahnärztl. Rdsch.	Zahnärztliche Rundschau
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für Angewandte Chemie [⟨26—34:⟩ Aufsatzteil]
Z. angew. Entomol.	Zeitschrift für Angewandte Entomologie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für Anorganische [⟨92 ff.:⟩ und Allgemeine] Chemie
Zavod. Labor.	Zavodskaja Laboratorija ⟨russ.⟩
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie. München
Zbl. Agrikulturch.	BIEDERMANNS Zentralblatt für Agrikulturchemie und rationellen Landwirtschaftsbetrieb
Zbl. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten
Zbl. Gewerbehyg.	Zentralblatt für Gewerbehygiene [⟨8 ff:⟩ und Unfallverhütung]
Zbl. Gynäkol.	Zentralblatt für Gynäkologie
Zbl. inn. Med.	Zentralblatt für Innere Medizin. Leipzig
Zbl. Min.	Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie
Zbl. Physiol.	Zentralblatt für Physiologie
Zbl. Zuckerind.	Centralblatt für die Zuckerindustrie
Z. Bot.	Zeitschrift für Botanik
Z. Brauw.	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen
Ž. chim. Promyšl.	Žurnal Chimičeskoj Promyšlennosti ⟨russ.⟩
Z. dtsch. Öl-Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
Ž. ėksp. Biol.	Žurnal ėksperimental'noj Biologii [i Mediciny] ⟨russ.⟩
Ž. ėksp. teor. Fiz.	[Fizičeskij Žurnal, A:] Žurnal Ėksperimental'noj i Teoretičeskoj Fiziki ⟨russ.⟩
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie
Zellst. Pap.	Zellstoff und Papier
Z. exp. Med.	Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin
Z. exp. Path. Therap.	Zeitschrift für Experimentelle Pathologie und Therapie
Ž. fiz. Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija V:] Žurnal Fizičeskoj Chimii ⟨russ.⟩. [Journal of Physical Chemistry]
Z. Hyg. Inf.-Kr.	Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten
Z. Immunitätsf. Therap.	Zeitschrift für Immunitätsforschung und Experimentelle Therapie. Originale
Z. Kälteind.	Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie
Z. Kinderheilk.	Zeitschrift für Kinderheilkunde
Z. klin. Med.	Zeitschrift für Klinische Medizin

Kürzung	Titel
Z. Kr.	1—55: Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie 56—72: Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie 73ff.: desgl. mit Zusatz: Abt. A der Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie
Z. Krebsf.	Zeitschrift für Krebsforschung
Z. Kr. Ref.	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie; Referatenteil
Z. Kr. Strukturber.	Zeitschrift für Kristallographie; Strukturbericht
Z. med. Ch.	Zeitschrift für Medizinische Chemie
Z. Mühlenw.	Zeitschrift für das gesamte Mühlenwesen
Z. Naturwiss.	Zeitschrift für die gesamte Naturwissenschaft einschließlich Naturphilosophie und Geschichte der Naturwissenschaft und Medizin
Ž. obšč. Chim.	Chimičeskij Žurnal, Serija A: Žurnal Obščej Chimii ⟨russ.⟩. [Journal of General Chemistry]
Z. öff. Ch.	Zeitschrift für Öffentliche Chemie
Z. öst. Apoth.-Verein	Zeitschrift des Allgemeinen Österreichischen Apotheker-Vereines, „Österreichische Zeitschrift für Pharmazie"
Z. Pflanzenernähr.	1—7: Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung 8—45: Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde
Z. Phys.	Zeitschrift für Physik. Braunschweig-Berlin
Z. phys.-chem. Materialf.	Zeitschrift für Physikalisch-chemische Materialforschung. Prag
Z. Pilzk.	Zeitschrift für Pilzkunde
Ž. prikl. Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija B:] Žurnal Prikladnoj Chimii ⟨russ.⟩. [Journal of Applied Chemistry]
Ž. prikl. Fiz.	Žurnal Prikladnoj Fiziki ⟨russ.⟩. Journal of Applied Physics
Ž. rezin. Promyšl.	Žurnal Rezinovoj Promyšlennosti ⟨russ.⟩. Journal of the Rubber Industry (U.S.S.R.)
Ž. sach. Promyšl.	Žurnal Sacharnoj Promyšlennosti ⟨russ.⟩
Z. Schieß-Sprengstoffw.	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Spiritusind.	Zeitschrift für Spiritusindustrie
Z. tech. Biol.	Zeitschrift für Technische Biologie
Ž. tech. Fiz.	[Fizičeskij Žurnal, B:] Žurnal Techničeskoj Fiziki ⟨russ.⟩
Z. tech. Phys.	Zeitschrift für Technische Physik
Z. Textilind.	Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie
Z. Tierzüchtg.	Zeitschrift für Tierzüchtung und Züchtungsbiologie
Z. Unters. Lebensm.	Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel
Z. Unters. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
Z. Verein dtsch. Zuckerind.	Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie, Technischer Teil
Z. Vitaminf.	Zeitschrift für Vitaminforschung. Bern
Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind.	Zeitschrift der Wirtschaftsgruppe Zuckerindustrie, Technischer Teil
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für Wissenschaftliche Mikroskopie und für Mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für Wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie
Zymol. Chim. Coll.	Zymologica e Chimica dei Colloidi ⟨Vol. 1 und ab Vol. 15⟩; ⟨ab 2, Nr. 2:⟩ Zymologica, Chimica dei Colloidi e degli Zuccheri
Z. Zuckerind. Böh.	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen
Z. Zuckerind. Čsl.	Zeitschrift für [die] Zuckerindustrie der Čechoslovakischen Republik
Ж.	Žurnal Russkogo Fiziko-chimičeskogo Obščestva ⟨russ.⟩

Zeittafel für die wichtigsten Zeitschriften.

	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913
A.	314—319	320—325	326—329	330—337	338—343	344—350	351—357	358—363	364—371	372—377	378—385	386—394	395—401
A. ch.	[7] 22—24	25—27	28—30	[8] 1—3	4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	22—24	25—27	28—30
Am.	25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39. 40	41. 42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50
Am. Soc.	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Ann. Phys.	[4] 4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	22—24	25—27	28—30	31—33	34—36	37—39	40—42
Ar.	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251
B.	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
Biochem. J.						1	2	3	4		5	6	7
Bio. Z.						1	2—6	7—14	15—22	23—29	30—37	38—47	48—57
Bl.	[3] 25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	[4] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14
Chem. N.	83. 84	85. 86	87. 88	89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99. 100	101. 102	103. 104	105. 106	107. 108
Ch. Z.	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
C. r.	132. 133	134. 135	136. 137	138. 139	140. 141	142. 143	144. 145	146. 147	148. 149	150. 151	152. 153	154. 155	156. 157
Fr.	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
G.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
H.	31—33	34—36	37—39	40—42	43—46	47—49	50—53	54—57	58—63	64—69	70—75	76—82	83—88
J. ind. Eng. Chem.									1	2	3	4	5
J. biol. Chem.						1	2. 3	4	5. 6	7	8. 9	10—12	13—16
J. Chim. phys.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
J. Pharm. Chim.	[6] 13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	[7] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8
J. phys. Chem.	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
J. pr.	[2] 63. 64	65. 66	67. 68	69. 70	71. 72	73. 74	75. 76	77. 78	79. 80	81. 82	83. 84	85. 86	87. 88
J. Soc. chem. Ind.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
M.	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Ph. Ch.	36—38	39—41	42—46	47—49	50—53	54—56	57—60	61—64	65—69	70—74	75—77	78—80	81—85
Phys. Rev.	[1] 12. 13	14. 15	16. 17	18. 19	20. 21	22. 23	24. 25	26. 27	28. 29	30. 31	32. 33	34. 35	[2] 1. 2
Pr. roy. Soc. [A]	67. 68	69. 70	71	72. 73	74—76	77	78 79	80. 81	82	83	84. 85	86. 87	88
R.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
R. A. L.	[5] 10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Soc.	79. 80	81. 82	83. 84	85. 86	87. 88	89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99. 100	101. 102	103. 104
Z. ang. Ch.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Z. anorg. Ch.	26—28	29—32	33—37	38—42	43—47	48—51	52—55	56—60	61—64	65—68	69—72	73—78	79—83
Z. Kr.	34	35. 36	37	38. 39	40	41	42. 43	44. 45	46	47	48. 49	50	51. 52
Ж.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45

	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926
A.	402—406	407—410	411	412. 413	414—417	418. 419	420. 421	422—425	426—429	430—434	435—440	441—445	446—450
A. ch.	[9] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[10] 1. 2	3. 4	5. 6
Am. Soc.	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Ann. Phys.	[4] 43—45	46—48	49—51	52—54	55—57	58—60	61—63	64—66	67—69	70—72	73—75	76—78	79—81
Ann. Physique	[9] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[10] 1. 2	3. 4	5. 6
Ar.	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	1924	1925	1926
B.	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
Biochem. J.	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Bio. Z.	58—67	68—71	72—77	78—84	85—92	93—100	101—112	113—125	126—133	134—143	144—154	155—166	167—179
Bl.	[4] 15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39. 40
Chem. N.	109. 110	111. 112	113. 114	115. 116	117	118. 119	120. 121	122. 123	124. 125	126. 127	128. 129	130. 131	132. 133
Ch. Z.	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
C. r.	158. 159	160. 161	162. 163	164. 165	166. 167	168. 169	170. 171	172. 173	174. 175	176. 177	178. 179	180. 181	182. 183
Fr.	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62. 63	64	65. 66	67—69
G.	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
H.	89—92	93—95	96. 97	98—100	101—103	104—107	108—111	112—117	118—123	124—131	132—141	142—150	151—161
Helv.					1	2	3	4	5	6	7	8	9
J. ind. Eng. Chem.	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
J. biol. Chem.	17—19	20—23	24—28	29—32	33—36	37—40	41—44	45—49	50—54	55—57	58—61	62—66	67—71
J. Chim. phys.	12	13	14	15	16	17	18	19		20	21	22	23
J. Pharm. Chim.	[7] 9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	[8] 1. 2	3. 4
J. phys. Chem.	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
J. pr.	[2] 89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99	100	101—103	104—105	106	107. 108	109—111	112—114
J. Soc. chem. Ind.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
M.	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
Ph. Ch.	86—88	89—90	91		92	93	94—96	97—99	100—102	103—107	108—113	114—118	119—124
Phys. Rev.	[2] 3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28
Pr. roy. Soc. [A]	89. 90	91	92	93	94	95	96. 97	98. 99	100. 101	102—104	105. 106	107—109	110—112
R.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
R. A. L.	[5] 23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	[6] 1. 2	3. 4
Soc.	105. 106	107. 108	109. 110	111. 112	113. 114	115. 116	117. 118	119. 120	121. 122	123. 124	125. 126	127. 128	1926
Z. ang. Ch.	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Z. anorg. Ch.	84—89	90—93	94—98	99—101	102—104	105—108	109—114	115—119	120—125	126—131	132—141	142—149	150—158
Z. Kr.	53	54					55		56	57. 58	59. 60	61. 62	63. 64
Ж.	46	47	48	49		51	50. 52	53			54. 55	56. 57	58

	1927	1928	1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938	1939
A.	451—459	460—467	468—476	477—484	485—491	492—499	500—507	508—514	515—520	521—526	527—532	533—536	537—542
A. ch.	[10] 7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[11] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11
Am. Soc.	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
Ann. Phys.	[4] 82—84	85—87	[5] 1—3	4—7	8—11	12—15	16—18	19—21	22—24	25—27	28—30	31—33	34—36
Ann. Physique	[10] 7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[11] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11
B.	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Biochem. J.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Bio. Z.	180—191	192—203	204—216	217—229	230—243	244—256	257—267	268—274	275—282	283—288	289—294	295—299	300—302
Bl.	[4] 41. 42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50	51. 52	53. 54	[5] 1	2	3	4	5	6
Chem. N.	134. 135	136. 137	138. 139	140. 141	142. 143	144. 145							
Ch. Z.	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
C. r.	184. 185	186. 187	188. 189	190. 191	192. 193	194. 195	196. 197	198. 199	200. 201	202. 203	204. 205	206. 207	208. 209
Fr.	70—72	73—75	76—78	79—82	83—86	87—90	91—95	96—99	100—103	104—107	108—110	111—114	115—117
G.	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
H.	162—172	173—179	180—185	186—193	194—203	204—213	214—222	223—230	231—237	238—244	245—250	251—256	257—261
Helv.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Ind. Eng. Chem. [Ind. Edit.]	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
J. biol. Chem.	72—75	76—80	81—84	85—89	90—93	94—98	99—103	104—107	108—111	112—116	117—121	122—126	127—131
J. Chim. phys.	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
J. Pharm. Chim.	[8] 5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30
J. phys. Chem.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
J. pr.	[2] 115—117	118. 119	120—124	124—128	129—131	132—135	136—138	139—141	142—143	144—146	147—149	150—151	152—153
J. Soc. chem. Ind.	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
M.	48	49. 50	51—54	55. 56	57. 58	59—61	62	63. 64	65. 66	67—69	70	71	72
Ph. Ch. [A]	125—130	131—139	140—145	146—151	152—157	158—162	163—167	168—171	172—174	175—177	178—180	181. 182	183—185
Ph. Ch. [B]		1	2—6	7—10	11—14	15—19	20—23	24—27	28—30	31—34	35—37	38—41	42—44
Phys. Rev.	[2] 29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39—42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50	51. 52	53. 54	55—56
Pr. roy. Soc. [A]	113—116	117—121	122—125	126—129	130—133	134—138	139—142	143—147	148—152	153—157	158—163	164—168	169—173
R.	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
R. A. L.	[6] 5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. [7] 1
[Z.] ang. Ch.	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
Z. anorg. Ch.	159—167	168—176	177—184	185—194	195—202	203—209	210—215	216—220	221—225	226—229	230—234	235—239	240—242
Z. Kr.	65	66—68	69—71	72—75	76—80	81—83	84—86	87—89	90—92	93—95	96. 97	98. 99	100—102
Ж.	59	60	61	62									
Ž. obšč. Chim.					1	2	3	4	5	6	7	8	9

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut
ac.	= alicyclisch
äther.	= ätherisch
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation
akt.	= aktiv
alkal.	= alkalisch
alkoh.	= alkoholisch
ang.	= angular
Anm.	= Anmerkung
ar.	= aromatisch
asymm.	= asymmetrisch
At.-Gew.	= Atomgewicht
B.	= Bildung
Bac.	= Bacillus
Bact.	= Bacterium
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik
ber.	= berechnet
bzw.	= beziehungsweise
ca.	= circa
D	= Dichte
D_4^{20}	= Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	= Darstellung
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante
E	= Erstarrungspunkt
Einw.	= Einwirkung
EMK	= Elektromotorische Kraft
Ergw.	= Ergänzungswerk
F	= Schmelzpunkt
gem.	= geminal
Hptw.	= Hauptwerk
inakt.	= inaktiv
k (k_s, k_b)	= elektrolytische Dissoziationskonstanten, bei Ampholyten Dissoziationskonstanten nach der klassischen Theorie
K (K_S, K_B)	= elektrolytische Dissoziationskonstanten von Ampholyten nach der Zwitterionentheorie
konz.	= konzentriert
korr.	= korrigiert
Kp	= Siedepunkt
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	= linear
m- (als Stellungsbezeichnung)	= meta-
m- (als Konzentrationsangabe)	= molar
Min.	= Minute
Mitarb.	= Mitarbeiter
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
ms-	= meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
o-	= ortho-
opt.-akt.	= optisch-aktiv
p-	= para-
prim.	= primär
Priv.-Mitt.	= Privatmitteilung
Prod.	= Produkt
racem.	= racemisch
RV	= Reduktionsvermögen
S.	= Seite
s.	= siehe
s. a.	= siehe auch
s. o.	= siehe oben
s. u.	= siehe unten
sek.	= sekundär
spezif.	= spezifisch
Spl.	= Supplement
Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
stdg.	= stündig
symm.	= symmetrisch
Syst. Nr.	= System-Nummer
Temp.	= Temperatur
tert.	= tertiär
Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
V.	= Vorkommen
verd.	= verdünnt
vgl. a.	= vergleiche auch
vic.	= vicinal
Vol.	= Volumen
wäßr.	= wäßrig
Zers.	= Zersetzung

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ρ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm)
l	=	Liter
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
°	=	Celsiusgrad
° absol.	=	Grad der absoluten Skala
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie)
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie)
Atm.	=	760 mm Hg
dyn	=	gcm/sec^2
megadyn	=	10^6 dyn
bar	=	dyn/cm^2
megabar	=	10^6 bar
Å	=	10^{-7} mm
mμ	=	10^{-6} mm
μ	=	10^{-3} mm
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
V	=	Volt
Joule	=	Joule

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk und die Ergänzungswerke.

1. Es bedeutet H Hauptwerk, E I Ergänzungswerk I, E II Ergänzungswerk II. Die Bandzahlen sind in arabischen Ziffern wiedergegeben und durch Fettdruck kenntlich gemacht.

2. In den Seitenüberschriften sind in Fettdruck die Seiten des Hauptwerks angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungswerkes II befindlichen Ergänzungen gehören.

3. Berichtigungen zum Hauptwerk oder Ergänzungswerk I sind kursiv gedruckt.

ZWEITE ABTEILUNG

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN

(FORTSETZUNG)

II. Oxy-Verbindungen.

A. Monooxy-Verbindungen.

1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O$.

1. Oxy-Verbindungen C_4H_8O.

1. ***Cyclobutanol*** $C_4H_8O = H_2C<\frac{CH_2}{CH_2}>CH\cdot OH$ (H 4; E I 3). Zur Bildung durch Elektrolyse des Kaliumsalzes der Cyclobutancarbonsäure nach DEMJANOW, DOJARENKO (H 4) vgl. a. DE., Ж. **61**, 1864; *C.* **1930** I, 3297. — Kp_{746}: 122—124° (Do., *B.* **60**, 1552; Ж. **58**, 21). — Liefert beim Leiten über Aluminiumoxyd bei 360—390° Cyclobutanon und ein Kohlenwasserstoffgemisch, das beim Behandeln mit Brom Propylenbromid und hochschmelzendes und wenig niedrigschmelzendes 1.2.3.4-Tetrabrom-butan gibt (Do.).

2. ***Oxymethyl-cyclopropan, Cyclopropylcarbinol*** $C_4H_8O = \frac{H_2C}{H_2C}>CH\cdot CH_2\cdot OH$ (H 4; E I 3). Liefert beim Leiten über Aluminiumoxyd bei 300° bis ca. 400° Cyclobutanon, Vinylacetaldehyd, Allylcarbinol(?), Kohlenoxyd, Kohlenstoff und ein Kohlenwasserstoffgemisch, das beim Behandeln mit Brom 1.2-Dibrom-propan, 2.3-Dibrom-butan(?), hochschmelzendes und niedrigschmelzendes 1.2.3.4-Tetrabrom-butan und andere Produkte gibt (DOJARENKO, *B.* **60**, 1547; Ж. **58**, 16).

Cyclopropylmethyl-rhodanid, Trimethylenylrhodanid $C_5H_7NS = C_3H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Brommethyl-cyclopropan und Ammoniumrhodanid in verd. Alkohol in der Kälte (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 214). — Kp_{12}: 65—67°. Lagert sich nicht in das isomere Senföl um.

2. Oxy-Verbindungen $C_5H_{10}O$.

1. ***Cyclopentanol*** $C_5H_{10}O = \frac{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot OH$ (H 5; E I 3). *B.* Beim Kochen von Cyclopentylbromid mit starker wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung, mit wäßr. Blei(II)-oxyd-Suspension oder mit Natriumacetat, Calciumcarbonat und Kupferacetat in wäßr. Alkohol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3087). Durch Hydrierung von Cyclopentanon bei Gegenwart von Platinoxyd-Platinschwarz in Methanol oder Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1084; YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1505) oder in Gegenwart von Osmiumasbest bei 70—130° (ZELINSKY, TUROWA-POLLAK, *B.* **62**, 2868). Zur Bildung durch Reduktion von Cyclopentanon mit Natrium und Wasser in Äther (H 5) vgl. ZELINSKY, TITZ, FATEJEW, *B.* **59**, 2581; ZE., SCHUIKIN, *B.* **62**, 2183; Ж. **61**, 2248; GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **182**, 394. — Kp: 139° (korr.) (N., A.); Kp_{760}: 140,2° (CHAVANNE, BECKER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 604; *C.* **1928** I, 1169). D_4^{20}: 0,9488; n_D^{20}: 1,4530 (N., A.). Beugung von Röntgenstrahlen an flüssigem Cyclopentanol: KATZ, *Z. Phys.* **45**, 105; *C.* **1928** I, 154; *Z. ang. Ch.* **41**, 338. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **181**, 657. Löslichkeit in wäßr. Lösungen von n-valeriansaurem Kalium: TAMBA, *Bio. Z.* **145**, 417. — Liefert bei der Einw. von p-Toluolsulfonsäure (CHAVANNE, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 334; *C.* **1923** IV, 69) oder beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid (GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **182**, 394) Cyclopenten.

Methylcyclopentyläther $C_6H_{12}O = C_5H_9\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentylbromid mit Natriummethylat-Lösung, neben Cyclopenten (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3088). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 105—106,5° (korr.).

Äthylcyclopentyläther $C_7H_{14}O = C_5H_9\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 5). *B.* Beim Kochen von Cyclopentylbromid mit Natriumäthylat-Lösung (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3088). — Kp: 126° bis 127° (korr.).

Cyclopentylacetat $C_7H_{12}O_2 = C_5H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 3). *B.* Aus Cyclopentylbromid und Silberacetat in siedendem Alkohol, neben Cyclopenten (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3090). — Kp_{12}: 51,5—52,5°.

2-Chlor-cyclopentanol-(1) $C_5H_9OCl = \begin{matrix} H_2C \cdot CHCl \\ | \\ H_2C—CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot OH$ (H 5). *B.* Aus Cyclopenten durch Einw. von Chlorharnstoff (GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **182**, 394). — Liefert bei der Einw. von Kaliumhydroxyd in Äther Cyclopentenoxyd (Syst. Nr. 2363).

Cyclopentanthiol, Cyclopentylmercaptan $C_5H_{10}S = C_5H_9 \cdot SH$. *B.* Aus Cyclopentylbromid und Kaliumhydrosulfid in siedendem Alkohol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3090). — Widerwärtig lauchartig riechende Flüssigkeit. Kp: 131,5—132°. — $Hg(C_5H_9S)_2$. Nadeln (aus Alkohol). — $Pb(C_5H_9S)_2$. Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol).

Methylcyclopentylsulfid $C_6H_{12}S = C_5H_9 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentylmercaptan mit Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3091). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 158—159°.

Äthylcyclopentylsulfid $C_7H_{14}S = C_5H_9 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentylbromid mit Natriumäthylmercaptid in Isoamylalkohol oder von Cyclopentylmercaptan mit Äthyljodid in Natriumäthylat-Lösung (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3091, 3092). — Öl von unangenehmem Geruch. Kp: 176—177°. — $C_7H_{14}S + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol).

Äthylcyclopentylsulfoxyd $C_7H_{14}OS = C_5H_9 \cdot SO \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von Äthylcyclopentylsulfid mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in heißem Eisessig (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3092). — Blättchen (aus Methanol). F: 43°.

Methyläthylcyclopentylsulfoniumhydroxyd $C_8H_{18}OS = C_5H_9 \cdot S(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_8H_{17}IS$. *B.* Aus Äthylcyclopentylsulfid und Methyljodid in wenig heißem Wasser (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3093). Tafeln (aus Alkohol). F: 65,5°.

Dicyclopentylsulfid $C_{10}H_{18}S = (C_5H_9)_2S$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentylbromid mit Kaliumsulfid in Alkohol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3091). — Kp_{24}: 129,5—130,5°. — $C_{10}H_{18}S + HgCl_2$. Blättchen (aus Alkohol).

Dicyclopentylsulfoxyd $C_{10}H_{18}OS = (C_5H_9)_2SO$. *B.* Durch Oxydation von Dicyclopentylsulfid mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in heißem Eisessig (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3092). — Nadeln (aus Methanol). F: 71,5°.

Methyldicyclopentylsulfoniumhydroxyd $C_{11}H_{22}OS = (C_5H_9)_2S(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{21}IS$. *B.* Aus Dicyclopentylsulfid und Methyljodid in wenig Wasser (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3092). Tafeln (aus Alkohol). F: 88,7°.

2. ***1-Methyl-cyclobutanol-(1)*** $C_5H_{10}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!C(CH_3) \cdot OH$ (E I 4). Liefert beim Leiten über Aluminiumoxyd bei 370—420° p-Cymol und ein Kohlenwasserstoffgemisch, das beim Behandeln mit Brom 1.2-Dibrom-propan, 2.3-Dibrom-2-methyl-butan, Isoprentetrabromid, 1.2.3.3.4-Pentabrom-2-methyl-butan(?) und andere Produkte gibt (DOJARENKO, *B.* **60**, 1541; Ж. **58**, 29).

1-Chlormethyl-cyclobutanol-(1), 1-Oxy-1-chlormethyl-cyclobutan $C_5H_9OCl = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!C(CH_2Cl) \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von unterchloriger Säure auf Methylencyclobutan unter Kühlung, neben geringen Mengen 1-Chlor-1-oxymethyl-cyclobutan und 1-Chlor-1-chlormethyl-cyclobutan (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **55**, 27, 33). — Nicht ganz rein erhalten. Kp_{747}: 158°; Kp_{47}: 83°; Kp_{33}: 75°; Kp_{20}: 64,5°. D_4^0: 1,1657; D_4^{15}: 1,1502; D_4^{20}: 1,1448. — Liefert beim Erwärmen mit Blei(II)-oxyd und Wasser Cyclopentanon und geringe Mengen Formylcyclobutan. Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,2) entstehen Glutarsäure, Bernsteinsäure und vermutlich 1-Chlor-cyclobutan-carbonsäure-(1). Liefert beim Erwärmen mit starker wäßriger Kalilauge die Verbindung $H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!\underset{O}{—}\!CH_2$ (Syst. Nr. 2363). — Phenylurethan $C_{12}H_{14}O_2NCl$. F: 112,5—113°.

3. ***Oxymethyl-cyclobutan, Cyclobutylcarbinol*** $C_5H_{10}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 5; E I 4). Liefert beim Leiten über Aluminiumoxyd bei 415° bis 430° Cyclopenten und geringe Mengen anderer Produkte (DOJARENKO, *B.* **60**, 1543; Ж. **58**, 31). Bei der Einw. von rotem Phosphor und Jod entsteht ein Jodidgemisch, das wahrscheinlich aus Jodmethyl-cyclobutan und Jodcyclopentan besteht (ZELINSKY, KASANSKY, *B.* **60**, 711).

4. *[α-Oxy-äthyl]-cyclopropan, Methyl-cyclopropyl-carbinol* $C_5H_{10}O$ = $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix}$>CH·CH(CH$_3$)·OH (E I 4). Liefert beim Leiten über Aluminiumoxyd bei 240—365° ein Kohlenwasserstoffgemisch, das beim Behandeln mit Brom 1.2-Dibrom-propan, 1.2.3.4-Tetrabrom-pentan, 1.2.4.5-Tetrabrom-pentan, 1.2-Dibrom-1-methyl-cyclobutan und andere Produkte gibt (DOJARENKO, *B.* **60**, 1543; Ж. **58**, 27). Liefert mit Jod und rotem Phosphor in Alkohol oder mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure unter Kühlung 4-Jod-penten-(1 oder 2) (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **55**, 2725). Bei der Einw. von Oxalsäure entsteht hauptsächlich Piperylen (E II 1, 226) (DE., DO., *B.* **55**, 2719).

Acetat $C_7H_{12}O_2$ = C_3H_5·CH(CH$_3$)·O·CO·CH$_3$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-cyclopropyl-carbinol mit Acetanhydrid auf 190° (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **55**, 2727). — Kp_{74}: 138—139°. D_4^0: 0,949; D_4^{10}: 0,939; D_4^{15}: 0,931. n_D^{10}: 1,4200; n_D^{15}: 1,4182.

3. Oxy-Verbindungen $C_6H_{12}O$.

1. ***Cyclohexanol, Hexahydrophenol*** $C_6H_{12}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot OH$ (H 5; E I 4).

Bildung und Darstellung.

B. Durch Hydrierung von Phenol in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig-Salzsäure (SKITA, *B.* **55**, 142) oder in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol (VORHEES, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 1404), bei erhöhter Temperatur unter Druck in Gegenwart von Nickel oder nickelhaltigen Katalysatoren (OSTERBERG, KENDALL, *Am. Soc.* **42**, 2617; BROCHET, *C. r.* **175**, 583; *Bl.* [4] **31**, 1276; ARMSTRONG, HILDITCH, *Pr. roy. Soc.* [A] **102**, 22, 23; *C.* **1922** III, 1322; BASF, D. R. P. 352439, 408811; *C.* **1922** IV, 177; **1925** I, 1803; *Frdl.* **13**, 1117; **14**, 52), in Gegenwart eines Kupfer-Nickel-Katalysators (SCHRAUTH, WEGE, DANNER, *B.* **56**, 261) oder in Gegenwart von Gemischen aus Nickel-, Kobalt- und Kupferoxyd (J. D. RIEDEL, D. R. P. 444665; *C.* **1927** II, 743; *Frdl.* **15**, 394) sowie beim Leiten von Phenoldampf und Wasserstoff über Nickeloxyd und Kupferoxyd bei 140—150° oder über Nickeloxyd, Kupferoxyd und Manganoxyd bei 170—180° (AGFA, D. R. P. 383540; *C.* **1924** I, 2544; *Frdl.* **14**, 493).

In geringer Menge bei der Hydrierung von Anisol in Gegenwart von aktiviertem Platinschwarz unter geringem Überdruck, neben anderen Produkten; entsteht analog aus Phenetol und weiteren Alkylphenyläthern (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 427, 431, 432). Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 4-Oxy-tetraphenylmethan bei Gegenwart von Nickel(III)-oxyd in Benzol bei 275—285° und 80—100 Atm. Druck (IPATJEW, DOLGOW, *C. r.* **185**, 212; *Bl.* [4] **41**, 1624; Ж. **59**, 1090). Entsteht ferner neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Guajacol in Gegenwart von aktiviertem Platin in Eisessig (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 441), von 4.4′-Dioxy-diphenylmethan, von 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan und von 2.2-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan in Gegenwart von Nickel, Kobalt und Kupfer oder Nickel, Kobalt, Kupfer und Mangan enthaltenden Katalysatoren unter Druck bei 170° (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D. R. P. 478273, 492579; *C.* **1929** II, 1072; **1930** I, 2968; *Frdl.* **16**, 649, 2883), von 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan bei 230—250° in Gegenwart von Nickel (v. BRAUN, *A.* **472**, 59) und von 4-Oxy-triphenylcarbinol in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd in Cyclohexan bei 280° unter 80—100 Atm. Anfangsdruck (IPATJEW, DOLGOW, *Bl.* [4] **43**, 246; Ж. **60**, 511). Neben Dicyclohexylamin beim Hydrieren von Cyclohexanon in 10%igem wäßrigem Ammoniak in Gegenwart von kolloidem Platin unter 3 Atm. Druck bei Zimmertemperatur (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1458). Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes der Cyclohexancarbonsäure in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kaliumdicarbonat an Platinelektroden, neben Cyclohexanon (DEMJANOW, Ж. **61**, 1867; *C.* **1930** I, 3297). Bei der Hydrierung von Salicylsäure, Natriumsalicylat, Salicylsäuremethylester und 4-Oxy-benzoesäure in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd unter Druck bei 275—290° (IPATJEW, RASUWAJEW, *B.* **59**, 310, 2031; Ж. **58**, 125, 1344). Neben anderen Produkten durch Einw. von Cyclohexylmagnesiumchlorid auf Cyclohexenoxyd in Äther und 1-stdg. Erhitzen des Reaktionsprodukts auf ca. 200° (BEDOS, *Bl.* [4] **39**, 473). Bei der Destillation von Cellulose in einer Wasserstoffatmosphäre unter 80—127 Atm. Druck bei 173—450° in Gegenwart von Nickelhydroxyd, neben anderen Produkten (FIERZ-DAVID, HANNIG, *Helv.* **8**, 909, 921).

Zur technischen Darstellung von Cyclohexanol aus Phenol vgl. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 510; S. P. SCHOTZ, Synthetic organic compounds [London 1925], S. 52; SCHUSTER, *India Rubber J.* **69** [1925], 501.

Physikalische Eigenschaften.

Wandelt sich bei langsamem Abkühlen bei ca. —9,6° in eine 2. krystalline Form um (KELLEY, *Am. Soc.* **51**, 1400). Bei schnellem Abkühlen läßt sich die bei höherer Temperatur beständige Form bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs unterkühlen (K.). Existiert nach NAGORNOW (*Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3** [1926], 596; *C.* **1927** II, 2669) in zwei allotropen Modifikationen, deren Umwandlungspunkt bei 21,4° liegt. E: 23,5° (BROCHET, *C. r.* **175**, 583; *Bl.* [4] **31**, 1276), 23,72—23,40° (N.), 23,9—23,3° (SCHREINER, FRIVOLD, *Ph. Ch.* **124**, 4), 24,35° (CAUQUIL, *J. Chim. phys.* **23**, 604; vgl. *C. r.* **180**, 1208). Schmelztemperaturen zwischen 27,39 megabar (25,10°) und 127,17 megabar (29,22°): N.

Kp_{762}: 160,5—161° (VAN WOERDEN, *R.* **45**, 135); Kp_{760}: 160,65° (LECAT, *R.* **46**, 246), 160,9—161,0° (KELLEY, *Am. Soc.* **51**, 1400), 160° (korr.) (PALMER, CONSTABLE, *Pr. roy. Soc.* [A] [1925], 256; LACOURT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36** [1927], 347); $Kp_{759,4}$: 160,4—160,6° (NAGORNOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3** [1926], 594; *C.* **1927** II, 2669); Kp_{732}: 158,8—159,2° (korr.) (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 435); Kp_{23}: 67—68° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2389); Kp_{17}: 69—70° (BEDOS, *Bl.* [4] **39**, 474). Dampfdruck bei 20°: 0,42 mm (WEISSENBERGER, SCHUSTER, *M.* **45**, 419); zwischen 107,3° (112,6 mm) und 160° (744,6 mm): N., ROTINJANZ, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 166; *C.* **1927** I, 2648. Kritische Temperatur: 377° (N., R.). VAN DER WAALSsche Konstanten zwischen 20° und 30°: WEI., HENKE, *J. pr.* [2] **115**, 77.

$D_4^{29,7}$: 0,9568 (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 126; *C.* **1927** II, 1564); D_4^t zwischen 16,0° (0,9505) und 90,0° (0,8944): HERZ, BLOCH, *Ph. Ch.* **110**, 26; Dichte zwischen 25,0° (0,9440) und 155,6° (0,8235): NAGORNOW, ROTINJANZ, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 166; *C.* **1927** I, 2648. Abhängigkeit des spezifischen Volumens von krystallinem und flüssigem Cyclohexanol vom Druck und von der Temperatur: N., *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 598; *C.* **1927** II, 2669.

Viscosität bei 25°: 0,500 g/cm sec (CAUQUIL, *J. Chim. phys.* **23**, 598); bei 39,1°: 0,2032 g/cm sec; bei 65,9°: 0,0584 g/cm sec; bei 90°: 0,0246 g/cm sec (HERZ, BLOCH, *Ph. Ch.* **110**, 28). Oberflächenspannung bei 16,2°: 32,36 dyn/cm (HARDY, *Pr. roy. Soc.* [A] **88** [1913], 311), 34,23 dyn/cm (HARKINS, BROWN, DAVIES, *Am. Soc.* **39** [1917], 356); bei 20°: 34,5 dyn/cm (WEISSENBERGER, SCHUSTER, *M.* **45**, 424); bei 45°: 31,37 dyn/cm (HERZ, BLOCH). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128.

Molekularwärme C_p der bei tieferer Temperatur stabilen Form zwischen —257,06° (1,381 cal) und —9,44° (439 cal), der bei höherer Temperatur beständigen Form zwischen —257,9° (unterkühlt) (1,919 cal) und +6,86° (41,90 cal) und von flüssigem Cyclohexanol bei 25,0° (49,96 cal) und 25,53° (49,90 cal): KELLEY, *Am. Soc.* **51**, 1401. Spezifische Wärme bei 15—18°: 0,417 cal/g (HERZ, BLOCH, *Ph. Ch.* **110**, 31). Umwandlungswärme: 1,960 kcal/Mol (K.). Schmelzwärme: 0,427 kcal/Mol (CAUQUIL, *C. r.* **180**, 1208; *J. Chim. phys.* **23**, 603), 0,44 kcal/Mol (DE FORCRAND, *C. r.* **182**, 1192), 0,406 kcal/Mol (K.); Schmelzwärme zwischen 25,10° (3,55 cal/g) und 28,20° (5,44 cal/g): NAGORNOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3** [1926], 598; *C.* **1927** II, 2669. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 889,5 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1096; vgl. SUBOW, Ж. **33** [1901], 722), 888,6 kcal/Mol (RICHARDS, DAVIS, *Am. Soc.* **42**, 1614; vgl. SWIE., BOBINSKA, *Am. Soc.* **49**, 2478).

n_D^{30}: 1,4657 (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 431); $n_D^{29,7}$: 1,4654 (HERZ, BLOCH, *Ph. Ch.* **110**, 27); n_D^{25}: 1,4642 (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2389); $n_\alpha^{29,7}$: 1,4652; $n_{He}^{29,7}$: 1,4675; $n_\beta^{29,7}$: 1,4734; $n_\gamma^{29,7}$: 1,4781 (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 126; *C.* **1927** II, 1564). Brechungsindices zwischen 580 mμ (1,4643) und 220 mμ (1,5643) bei 22,3°: VOELLMY, *Ph. Ch.* **127**, 346. Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **23**, 589; *C.* **1927** II, 379. Absorption von Röntgenstrahlen: OLSON, DERSHEM, STORCH, *Phys. Rev.* [2] **21**, 33; *C.* **1923** III, 350. Ultrarot-Absorptionsspektrum: LECOMTE, *C. r.* **183**, 29. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Cyclohexanol: KATZ, *Z. Phys.* **45**, 104; *C.* **1928** I, 154; *Z. ang. Ch.* **41**, 338. Ramanspektrum: PETRIKALN, HOCHBERG, *Ph. Ch.* [B] **4**, 304.

Dielektr.-Konst. zwischen 20° (15,526) und 107,9° (6,803) (λ = 49 m): VELASCO-DURANTEZ, *An. Soc. españ.* **25**, 301; *C.* **1927** II, 2649. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **180**, 1596.

0,36 cm³ Cyclohexanol lösen sich in 10 cm³ Wasser (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 724). Löslichkeit von Cyclohexanol in wäßr. Lösungen von Natriumphenolat, Natriumsalicylaten und Naphthalinsulfonsäuren: M., BE.; vgl. BROCHET, *C. r.* **175**, 583; *Bl.* [4] **31**, 1276. Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Cyclohexanol bei 18°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, PIATTI, *Z. anorg. Ch.* **151**, 79. In Cyclohexanol lösen sich zahlreiche anorganische und organische Gase leichter als in Wasser (CAUQUIL, *J. Chim. phys.* **24**, 54). Lösungsvermögen für Naphthalin zwischen 10° und 50°: WEISS., *Z. ang. Ch.* **40**, 776; für α- und β-Naphthol: WEISS., SCHUSTER, *Z. ang. Ch.* **38**, 626. Fällung von Eialbumin und Vitellin durch Cyclohexanol: CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 724.

Kryoskopisches Verhalten von Lithiumchlorid, -bromid und -perchlorat und von Guanidinnitrat in Cyclohexanol: SCHREINER, FRIVOLD, *Ph. Ch.* **124**, 1. Einfluß von Wasser auf den Erstarrungspunkt von Cyclohexanol: SCHR., FR. Cyclohexanol enthaltende binäre Azeotrope s. in der untenstehenden Tabelle. Dampfdrucke von binären Gemischen mit Chloroform, Benzol, Methanol, Aceton und Äthylacetat bei 20°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, *M.* **45**, 417, 440; von ternären Gemischen aus Phenol, Cyclohexanol und Methylacetat bzw. Äthylacetat: WEISS., SCH., ZACK, *Z. ang. Ch.* **38**, 1011.

Cyclohexanol enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Cyclohexanol in Gew.-%	Komponente	Kp_{760} °	Cyclohexanol in Gew.-%
Trichlorhydrin [1]	154,9	33	Mesitylen [8]	156,3	50
Isoamyljodid [2]	147,0	ca. 10	Cymol [7]	159,5	72
Diisoamyl [7]	153,0	ca. 42	Styrol [7]	144	—
d-Limonen [8][9]	159,25	73,5	Inden [7]	160	75
α-Pinen [8]	149,9	35,3	Diisoamyläther [3]	158,8	78
Camphen [4]	151,9	41	Phenol [3]	183,0	13
p-Dichlor-benzol [5]	160,1	—	Anisol [5]	152,45	30
o-Chlor-toluol [8]	155,5	38	Phenetol [5]	159,2	ca. 72
p-Chlor-toluol [6]	156,5	55	Buttersäureisobutylester [7]	156	—
o-Xylol [7]	143,0	14	Äthyllactat [1]	153,75	ca. 5
m-Xylol [8]	138,9	5	Cineol [3]	160,55	92
Propylbenzol [7]	153,8	40	Furfurol [4]	155,55	ca. 45
Pseudocumol [8]	158	ca. 60			

[1]) LECAT, *R.* **45**, 622. — [2]) L., *R.* **46**, 243. — [3]) L., *R.* **47**, 15, 18. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 174. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I, 290. — [6]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 111. — [7]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 54, 57, 58. — [8]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** II [1928], 114. — [9]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 20.

Dichte und Viscosität binärer Systeme mit Methanol, Alkohol und Propylalkohol bei verschiedenen Temperaturen: HERZ, BLOCH, *Ph. Ch.* **110**, 38. Viscosität binärer Gemische mit Chloroform, Benzol, Methanol, Aceton und Äthylacetat bei 20°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, *M.* **45**, 420; von Lösungen von Kolophonium in Cyclohexanol: KEYSSNER, *Z. ang. Ch.* **39**, 104. Veränderung von Viscosität und Oberflächenspannung während der Veresterung mit Essigsäure: CAUQUIL, *J. Chim. phys.* **23**, 595, 599; *C. r.* **181**, 114. Oberflächenspannung der binären Gemische mit Chloroform, Benzol, Methylalkohol, Aceton und Äthylacetat bei 20°: WEISS., SCH., *M.* **45**, 422. Änderung der Grenzflächenspannung zwischen Cyclohexanol und Wasser durch Butanol, Benzol oder Phenol: K. H. MEYER, *Bio. Z.* **208**, 25. Grenzflächenspannung von Cyclohexanol gegen saure und alkalische Phosphat-Puffer-Lösungen (p_H = 5,6 und 7,4): HARTRIDGE, PETERS, *Pr. roy. Soc.* [A] **101**, 363; *C.* **1923** I, 874. Adsorption von Jod aus Cyclohexanol und Cyclohexanol + Benzol an Kohle: WEISS., WALDMANN, *M.* **45**, 398, 401. Wärmetönung der Auflösung von Cyclohexanol in Wasser: DE FORCRAND, *C. r.* **182**, 1192. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen wäßr. Cyclohexanol-Lösungen und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULWARSKAJA, *Ph. Ch.* **123**, 329.

Reaktionsfähigkeit von Jod in Cyclohexanol-Lösung: FEIGL, CHARGAFF, *M.* **49**, 423.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Geschwindigkeit der Wasserstoffabspaltung durch Erhitzen mit Kupfer: PALMER, CONSTABLE, *Pr. roy. Soc.* [A] **107**, 267; *C.* **1925** II, 260. Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon in Gegenwart von Nickel-Bimsstein-Katalysator in Abhängigkeit von Druck und Temperatur: GRIGNARD, MINGASSON, *C. r.* **185**, 1553; vgl. a. GR., *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 62; *C.* **1928** I, 2714. Bildung von Cyclohexanon neben anderen Produkten beim Leiten von Cyclohexanol über Nickel oder Kupfer bei 280°: TREIBS, SCHMIDT, *B.* **60**, 2339. Beim Erhitzen mit Zimtsäuremethylester in Gegenwart von Nickel auf 180° entstehen Cyclohexanon und Hydrozimtsäure-methylester (ARMSTRONG, HILDITCH, *Pr. roy. Soc.* [A] **96**, 324; *C.* **1920** I, 735). Cyclohexanol gibt beim Leiten über japanische saure Erde bei 200° hauptsächlich Cyclohexen, bei 330° hauptsächlich Methylcyclopentan (INOUE, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 220; *C.* **1927** I, 690). Beim Leiten über Kupfer bei 330° entstehen Cyclohexen, Cyclohexanon und Phenol in je nach der Darstellungsart des Kupfers wechselnden Mengen (HARA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 415; *C.* **1926** II, 2658). Über Dehydrierung und

Dehydration von Cyclohexanol beim Leiten über Kupfer, Nickel oder Thoriumoxyd bei 200—300° vgl. KOMATSU, MASUMOTO, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 18; *C.* **1926** I, 1361. Cyclohexanol gibt bei der Destillation in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure, Kaliumdisulfat, Camphersulfonsäure oder Ammoniumalaun Cyclohexen, beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure, Kaliumdisulfat, Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4), Sulfanilsäure, Sulfamid, Dimethylsulfat oder Flußsäure im Autoklaven Cyclohexen und geringere Mengen Dicyclohexyläther (LACOURT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 348, 350, 352; *C.* **1927** II, 923). Cyclohexen entsteht auch beim Erhitzen von Cyclohexanol mit wenig Schwefelsäure (1 : 3) auf 120—122° (SENDERENS, *C. r.* **177**, 1183; S., ABOULENC, *C. r.* **183**, 830); bei 130° erhält man außerdem Cyclohexylidencyclohexan (S., A.). Bildung von Cyclohexen beim Erhitzen von Cyclohexanol mit Natriumdisulfat auf 82—86° und (neben Cyclohexylidencyclohexan) beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat: S., *C. r.* **187**, 1103. Erwärmen mit Phosphortrichlorid (OSTERBERG, KENDALL, *Am. Soc.* **42**, 2620) oder Destillation mit krystallisierter Phosphorsäure (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 515) führt ebenfalls zur Bildung von Cyclohexen.

Liefert bei der Oxydation mit 50—60%iger Salpetersäure in Gegenwart von Ammoniumvanadat oder Quecksilbersulfat bei 50° hauptsächlich Adipinsäure, neben Bernsteinsäure und Glutarsäure (Deutsche Hydrierwerke A.-G., D. R. P. 473960; *Frdl.* **16**, 265). Geschwindigkeit der Oxydation durch Chromsäure oder Salpetersäure in Wasser bei 17—19°: TRONOW, UDODOW, TSCHISHOWA, Ж. **59**, 1151, 1154; *C.* **1928** I, 2924. Gibt bei der Oxydation mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung außer Adipinsäure (MANNICH, HÂNCU, *B.* **41**, 575) auch Bernsteinsäure (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3529 Anm. 2). Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser bei 21°: TRONOW, LUKANIN, PAWLINOW, Ж. **59**, 1187; *C.* **1928** I, 2925. Liefert beim Erhitzen mit Chinolin, m-Dinitro-benzol und überschüssigem Kupferoxyd auf 155—160° geringe Mengen Cyclohexanon (ZETZSCHE, ZALA, *Helv.* **9**, 289). Cyclohexanol gibt beim Behandeln mit Wasserstoff unter 70—80 Atm. Druck in Gegenwart von Aluminiumoxyd bei 460—470° hauptsächlich Cyclohexan und Hexan (KLING, FLORENTIN, *C. r.* **182**, 526; **184**, 887; *Bl.* [4] **41**, 1348).

Über die Einw. von konz. Salzsäure auf Cyclohexanol unter Bildung von Chlorcyclohexan vgl. MARKOWNIKOW, *A.* **302** [1898], 11; NORRIS, MULLIKEN, *Am. Soc.* **42**, 2097; RHEINBOLDT, ROLEFF, *J. pr.* [2] **109**, 184 Anm. 1; VAN DEN WOERDEN, *R.* **45**, 135; MAYES, TURNER, *Soc.* **1929**, 502. Wärmetönung der Reaktion mit Natrium: CAUQUIL, *C. r.* **180**, 1208; *J. Chim. phys.* **23**, 603. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Thallium(I)-hydroxyd-Lösung: DE FORCRAND, *C. r.* **176**, 876. Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in Gegenwart von Nickel unter Rühren bei 150° hauptsächlich Cyclohexylamin, bei 190° hauptsächlich Dicyclohexylamin; reagiert analog mit Anilin und p-Toluidin bei 180° unter Bildung von Cyclohexylanilin bzw. Cyclohexyl-p-toluidin (GUYOT, FOURNIER, *C. r.* **189**, 929; *Bl.* [4] **47**, 205).

Gibt mit Benzol und 80%iger Schwefelsäure bei 70° Phenylcyclohexan sowie ein nicht näher untersuchtes Dicyclohexyl-benzol (Kp: 330—340°) (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 728). Beim Erhitzen mit Isoamylalkohol in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (1 : 3) entstehen Diisoamyläther, Amylen und Cyclohexen (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **183**, 830). Gibt beim Erwärmen mit Phenol in 70%iger Schwefelsäure auf 80° 4-Cyclohexyl-phenol (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 734); bei der Kondensation mit Phenol und Phosphorpentoxyd bei 110° entsteht außerdem 2-Cyclohexyl-phenol (SCHRAUTH, GÖRIG, *B.* **56**, 1904). Beim Erhitzen mit Benzylalkohol in Gegenwart von wenig Schwefelsäure (1 : 3) auf 130—135° (S., A.) oder beim Kochen mit Benzylalkohol in Gegenwart von Natriumdisulfat (S., *C. r.* **188**, 1075) entstehen Cyclohexen, Cyclohexyl-benzyl-äther und Dibenzyläther. Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäure bei 95°: CAUQUIL, *J. Chim. phys.* **23**, 586; *C. r.* **178**, 324. Gibt mit Benzonitril in Gegenwart von Nickel bei 110—130° unter 20 Atm. Wasserstoffdruck Cyclohexyl-benzylamin und andere Produkte; reagiert analog mit Benzylcyanid und o-Tolunitril (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1995), mit 4-Oxy-benzylcyanid und mit 4-Amino-benzylcyanid (v. BR., BL., *B.* **56**, 2159). Reaktionen mit Anilin und p-Toluidin s. o.

Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin u. Leipzig 1930], S. 1299; F. FLURY, O. KLIMMER in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 160; vgl. a. SASAKI, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* **1**, 415; *C.* **1920** III, 496. Bactericide Wirkung: CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 720. Cyclohexanol verhindert die Reduktion von Methylenblau durch verschiedene Wasserstoffdonatoren in Gegenwart von ruhenden Bact. coli (QUASTEL, WHETHAM, *Biochem. J.* **19**, 529).

Verwendung; Analytisches.

Cyclohexanol findet unter der Bezeichnung Hexalin (auch Adronol, Anal, Sextol) Verwendung als technisches Lösungsmittel (H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 166; TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938],

S. 166, 230), als Zusatz zu Seifen (vgl. z. B. BERGO, *Seifens.-Ztg.* **49**, 319, 361, 416; *C.* **1922** IV, **71**, 330) sowie in der Wollwäscherei (HUC, *Halle Cuirs Spl.* **1927**, 289; *C.* **1928** I, 2676). Vgl. dazu G. COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 511; SCHUSTER, *India Rubber J.* **69** [1925], 501. Überführung in ein gerbend wirkendes Kondensationsprodukt: Elektrochem. Werke, BOSSHARD, STRAUSS, D. R. P. 380593; *C.* **1924** I, 1730; *Frdl.* **14**, 588.

Nachweis von Cyclohexanol durch Überführung in den 3.5-Dinitro-benzoesäure-ester (F: 112—113°; Verbindung mit α-Naphthylamin, F: 125—126°) und in den Ester der Anthrachinon-carbonsäure-(2) (F: 117—118°): REICHSTEIN, *Helv.* **9**, 802, 805. Bestimmung in Seifen: KNIGGE, *Z. dtsch. Öl-Fettind.* **44**, 581; *C.* **1925** I, 316.

Metallderivate des Cyclohexanols.

$C_6H_{11}\cdot ONa$. Wärmetönung der Auflösung in Wasser: CAUQUIL, *C. r.* **180**, 1208; *J. Chim. phys.* **23**, 605. — $C_6H_{11}\cdot ONa + 5C_6H_{12}O$. *B.* Beim Erhitzen von 7—8 Mol Cyclohexanol mit 1 Mol Natrium (C.). Nadeln. Lösungswärme in Wasser bei 22°: C. Gibt das überschüssige Cyclohexanol beim Erhitzen auf 150—160° im Wasserstoffstrom ab. — $C_6H_{11}\cdot O\cdot MgBr$. Thermische Zersetzung bei 190—220°: IWANOW, *C. r.* **188**, 1259, 1260. — $(C_6H_{11}\cdot O)_3Al$. *B.* Beim Erwärmen von Cyclohexanol mit Aluminium in Xylol (MEERWEIN, BERSIN, *A.* **476**, 132). Prismen (aus Xylol). Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 275° eine zähflüssige, in Benzol leicht lösliche Verbindung $C_6H_{11}\cdot O\cdot Al(OH)_2$. — $[(C_6H_{11}\cdot O)_4Al]K$. *B.* Aus $(C_6H_{11}\cdot O)_3Al$ und $C_6H_{11}\cdot OK$ in Xylol (M., B., *A.* **476**, 137). Nadeln (aus Bromnaphthalin). — $C_6H_{11}\cdot OTl$. Wärmetönung der Auflösung in Wasser: DE FORCRAND, *C. r.* **182**, 1192.

Derivate des Cyclohexanols.

Methylcyclohexyläther, Hexahydroanisol $C_7H_{14}O = C_6H_{11}\cdot O\cdot CH_3$ (H 6; E I 6). *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf die aus Cyclohexanol und Natriumamid in Äther erhaltene Natriumverbindung (CORNUBERT, LE BIHAN, *Bl.* [4] **43**, 75) oder auf die durch Erhitzen von Cyclohexanol mit trocknem Magnesiumamalgam erhaltene Magnesiumverbindung des Cyclohexanols (CERCHEZ, *Bl.* [4] **43**, 766). Durch Hydrierung von Δ^1-Tetrahydroanisol bei Gegenwart von Palladiumschwarz in Äther (WIELAND, GARBSCH, *B.* **59**, 2492) oder von Anisol in Gegenwart von aktiviertem Platinschwarz unter geringem Überdruck, neben anderen Produkten (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 431) oder von Anisol in Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung bei 75° unter 3 Atm. Überdruck (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1253). Bei der Hydrierung von Hydrochinonmonomethyläther in Gegenwart von Platinschwarz in verd. Essigsäure (HELFER, *Helv.* **7**, 952). — Kp: 134,5—135° (korr.) (Co., LE B.); Kp_{713}: 131,5° (korr.) (WA., Mitarb.). $D^{14,5}$: 0,8860; $n_D^{14,5}$: 1,4390 (COR., LE B.); D_4^{20}: 0,8790; n_D^{20}: 1,4344 (WA., Mitarb.). — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 150° Cyclohexen, wenig Cyclohexan und Methanol (WA., SANDER, *Helv.* **8**, 108).

Äthylcyclohexyläther, Hexahydrophenetol $C_8H_{16}O = C_6H_{11}\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 6). *B.* Bei der Hydrierung von Phenetol in Gegenwart von aktiviertem Platinmohr unter geringem Überdruck, neben anderen Produkten (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 434) oder in Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung bei 75° unter 3 Atm. Überdruck (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1253). — Kp_{738}: 144—145° (SK., R.); Kp_{725}: 146,2—146,4° (korr.) (W., Mitarb.). D_4^{20}: 0,8797; n_D^{20}: 1,4401 (W., Mitarb.). — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 160° Cyclohexen und Alkohol (W., SANDER, *Helv.* **8**, 109).

Propylcyclohexyläther $C_9H_{18}O = C_6H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Propylphenyläther in Gegenwart von aktiviertem Platinschwarz unter geringem Überdruck (Wasser, Mitarb., *Helv.* **12**, 435, 436). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{728}: 170,5—171,5° (korr.). D_4^{20}: 0,8665. n_D^{20}: 1,4394.

Isopropylcyclohexyläther $C_9H_{18}O = C_6H_{11}\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 436). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Kp_{716}: 168—169° (korr.). D_4^{20}: 0,9285. n_D^{20}: 1,4833.

Butylcyclohexyläther $C_{10}H_{20}O = C_6H_{11}\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog Propylcyclohexyläther (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 437). — Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch. Kp_{734}: 193,5—194,5° (korr.). D_4^{20}: 0,8664. n_D^{20}: 1,4385.

Isobutylcyclohexyläther $C_{10}H_{20}O = C_6H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Propylcyclohexyläther (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 437). — Öl von eigentümlichem Geruch. Kp_{719}: 175—177° (korr.). D_4^{20}: 0,8618. n_D^{20}: 1,4414.

Isoamylcyclohexyläther $C_{11}H_{22}O = C_6H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Propylcycloäthyläther (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 438). — Flüssigkeit. Kp_{718}: 206—207° (korr.). D_4^{20}: 0,8523. n_D^{20}: 1,4414.

n-Hexyl-cyclohexyl-äther $C_{12}H_{24}O = C_6H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Analog Propylcyclohexyläther (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 438). — Flüssigkeit. Kp_{728}: 222,5—224,5° (korr.). D_4^{20}: 0,8515. n_D^{20}: 1,4428.

Allylcyclohexyläther $C_9H_{16}O = C_6H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (E I 6). *B.* Durch wiederholte Einw. von Allylbromid auf die aus Cyclohexanol und Natriumamid in Äther erhaltene Natriumverbindung des Cyclohexanols (CORNUBERT, LE BIHAN, *Bl.* [4] **43**, 76). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{38}: 83—84°.

Dicyclohexyläther $C_{12}H_{22}O = (C_6H_{11})_2O$ (E I 6). Das von IPATJEW, PHILIPOW (*B.* **41**, 1001; Ж. **40**, 501) beschriebene Präparat (H 6) ist von SCHRAUTH, WEGE (*B.* **57**, 858), IPATJEW, ORLOW (*C. r.* **181**, 793) und HÜCKEL, Mitarb. (*A.* **477** [1930], 108) als Gemisch von cis- und trans-1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) erkannt worden. — *B.* Dicyclohexyläther entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Cyclohexanol mit Nickel, Kupfer oder Thoriumoxyd auf 200—300° (KOMATSU, MASUMOTO, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 16; *C.* **1926** I, 1361) oder mit verschiedenen anderen Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure und Kaliumdisulfat (LACOURT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 350; *C.* **1927** II, 923). Durch Hydrierung von Cyclohexylphenyläther in Gegenwart von Nickel bei 165—170° unter 10—15 Atm. Druck (SCHRAUTH, WEGE, *B.* **57**, 858). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. F: —36° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 505; *C.* **1928** I, 27). E: ca. —32° (L.). Kp_{760}: 243 ± 0,5° (korr.) (TI.); $Kp_{758,9}$: 242,2° (korr.); Kp_{15}: 115,8° (L.). D_4^0: 0,9381; D_4^{20}: 0,9227 (L.), 0,9241 (SCH., W.). n_α^{20}: 1,4715; n_D^{20}: 1,4741; n_β^{20}: 1,4801; n_γ^{20}: 1,4851 (L.). — Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 200° entsteht Jodcyclohexan (L.).

Methoxymethyl-cyclohexyl-äther $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Chlormethyl-cyclohexyl-äther und Natriummethylat in siedendem Toluol (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 900). — Flüssigkeit von starkem Pfefferminzgeruch und brennendem Geschmack. Kp_{15}: 61,5—62,5°. D^{16}: 0,9375. n_D^{17}: 1,4387. Unlöslich in Wasser.

Formaldehyd-dicyclohexylacetal, Methylenglykol-dicyclohexyläther, Dicyclohexylformal $C_{13}H_{24}O_2 = (C_6H_{11}\cdot O)_2CH_2$ (E I 6). *B.* Durch Sättigen einer Suspension von Paraformaldehyd in Cyclohexanol mit Chlorwasserstoff unter Kühlung (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1342). — Riecht pfefferminzartig. Kp_{14}: 139—140°. D^{21}: 0,9741. n_D^{21}: 1,4702. Unlöslich in Wasser. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln.

Acetoxymethyl-cyclohexyl-äther $C_9H_{16}O_3 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Chlormethyl-cyclohexyl-äther mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 901). — Flüssigkeit. Riecht fruchtartig und stechend. Kp_{13}: 96,5—97°. D^{15}: 1,022. n_D^{15}: 1,4465. Unlöslich in Wasser.

Chlormethyl-cyclohexyl-äther $C_7H_{13}OCl = C_6H_{11}\cdot O\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Sättigen eines Gemisches von Cyclohexanol und Paraformaldehyd mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung (FARREN, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 2421; vgl. a. SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1342). — Kp: 183—185° (F., Mitarb.); Kp_{13-14}: 75° (SANDULESCO bei PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 900). D_4^0: 1,0712; D_4^{20}: 1,0432; n_D^{20}: 1,4713 (F., Mitarb.).

Cyclohexyloxyacetaldehyd-diäthylacetal $C_{12}H_{24}O_3 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Cyclohexanol mit Chloracetal und Kaliumhydroxyd bei Gegenwart von Kupfer (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1169). — $Kp_{6,5}$: 107—108°. D^{20}: 0,9400. n_D^{20}: 1,4382.

Cyclohexyloxyaceton $C_9H_{16}O_2 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexyloxyacetonitril und Methylmagnesiumjodid in Äther (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 902). — Flüssigkeit von carvonartigem Geruch und brennendem Geschmack. Kp_{17}: 98—98,5°. D^{17}: 0,9686. n_D^{17}: 1,4522. — Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme langsam und scheidet aus ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung einen Silberspiegel ab. Gibt ein aus Methanol in Blättchen krystallisierendes Phenylhydrazon.

Cyclohexylformiat $C_7H_{12}O_2 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CHO$ (H 6; E I 6). Kp_{760}: 162,5° (BURGER, *Riechstoffind.* **3**, 33; *C.* **1928** II, 821). D^0: 1,009 (B.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **23**, 589; *C.* **1927** II, 379. — Ist ungefähr gleich stark giftig wie Amylacetat (F. FLURY, O. KLIMMER in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 166). — Wird als technisches Lösungsmittel für Nitrocellulose verwandt (H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 180).

Cyclohexylacetat $C_8H_{14}O_2 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 7; E I 6). *B.* Durch Hydrierung von 3-Acetoxy-cyclohexen-(1) in Gegenwart von palladinierter Knochenkohle in Äther (KÖTZ, RICHTER, *J. pr.* [2] **111**, 387). — Kp: 173,5—174,5° (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 126; *C.* **1927** II, 1564). $D_4^{17,35}$: 0,9806 (v. AU.); D_{20}^{20}: 0,9673 (CAUQUIL, *J. Chim. phys.* **23**, 602). Oberflächenspannung bei 20°: 31,22 dyn/cm (C.). $n_\alpha^{18,2}$: 1,4422; $n_{He}^{18,2}$: 1,4446; $n_\beta^{18,2}$: 1,4499; $n_\gamma^{18,2}$: 1,4546 (v. AU.). Ultrarot-Absorptionsspektrum: LECOMTE, *C. r.* **183**, 29. —

Bei längerem Kochen mit alkoh. Salzsäure entstehen Cyclohexanol und Essigsäureäthylester (MADINAVEITIA, *An. Soc. españ.* **12** [1914], 428). Gibt bei mehrstündigem Einleiten von Bromwasserstoff in der Siedehitze Cyclohexylbromid und Essigsäure (SÉON, *C. r.* **187**, 133). Geschwindigkeit der Verseifung durch Bromwasserstoff in Eisessig bei 18—21°: TRONOW, SSIBGATULLIN, *B.* **62**, 2852. — Physiologisches Verhalten: F. FLURY, O. KLIMMER in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 173. — Verwendung als technisches Lösungsmittel (Adronolacetat, Hexalinacetat): H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 190; TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 167, 230; zur Reinigung von Rohanthracen: Tetralin-Ges., D. R. P. 389878; *C.* **1924** II, 889; *Frdl.* **14**, 830.

Cyclohexylbutyrat $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (E I 6). Riecht stark fruchtartig (MÜLLER, *Parfümeur Augsb.* **2**, 43; *C.* **1928** I, 3005).

Cyclohexylisobutyrat $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 6). Riecht fruchtartig aromatisch (BURGER, *Riechstoffind.* **3**, 17, 33; *C.* **1928** I, 2466; II, 821; MÜLLER, *Parfümeur Augsb.* **2**, 43; *C.* **1928** I, 3005). Kp_{15}: 87—88° (B.).

Cyclohexylisovalerianat $C_{11}H_{20}O_2 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 6). D^{15}: 0,9318 (RECLAIRE, *Dtsch. Parf. Ztg.* **10**, 191; *C.* **1924** II, 2616). Verseifung mit alkoh. Kalilauge: R.

Cyclohexylpalmitat $C_{22}H_{42}O_2 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Palmitoylchlorid mit Cyclohexanol (ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **103**, 684; *C.* **1923** III, 1294). Krystalle (aus Alkohol). F: 35—36° (A.), 37° (VORLÄNDER, SELKE, *Ph. Ch.* **129**, 456). Optisches Verhalten der Krystalle: V., S. Ausbreitung monomolekularer Schichten auf Wasser: A.

Cyclohexylstearat $C_{24}H_{46}O_2 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. F: 44° (VORLÄNDER, SELKE, *Ph. Ch.* **129**, 456). Optisches Verhalten der Krystalle: V., S. — Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 195.

Adipinsäuredicyclohexylester, Dicyclohexyladipat $C_{18}H_{30}O_4 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Adipinsäure und Cyclohexanol beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in der Wärme (Tetralin-Ges., D. R. P. 406013; *C.* **1925** I, 799; *Frdl.* **14**, 704). — F: 35—36°; Kp_9: 208—212° (Tetralin-Ges.). — Verwendung als Weichmacher: Tetralin-Ges.; TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 205.

Kohlensäuremonocyclohexylester, Monocyclohexylcarbonat $C_7H_{12}O_3 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot OH$. — $C_6H_{11}\cdot O\cdot CO_2\cdot MgBr$. *B.* Man läßt auf Cyclohexylmagnesiumbromid erst Sauerstoff, dann Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß bei 0° einwirken (IWANOW, *C. r.* **189**, 52). Pulver. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Butylalkohol, Phenol, Anilin und Pyridin, schwer in Äther. Gibt beim Behandeln mit Wasser Cyclohexanol und Magnesiumdicarbonat, mit Säure Cyclohexanol und Kohlendioxyd.

Kohlensäuredicyclohexylester, Dicyclohexylcarbonat $C_{13}H_{22}O_3 = (C_6H_{11}\cdot O)_2CO$. *B.* Bei langsamem Versetzen einer Mischung aus Cyclohexanol und Pyridin mit einer 20%igen Lösung von Phosgen in Benzol unter Eiskühlung (E. MERCK, D. R. P. 412336; *C.* **1925** II, 432; *Frdl.* **15**, 288). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 43,5°. Kp_{10}: 149—150°.

Chlorameisensäure-cyclohexylester, Cyclohexylchlorformiat $C_7H_{11}O_2Cl = C_6H_{11}\cdot O\cdot COCl$. *B.* Aus Cyclohexanol und Phosgen (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] **27**, 862). — Kp_{12}: 78—83°.

Carbamidsäurecyclohexylester, Cyclohexylcarbamat, Cyclohexanolurethan $C_7H_{13}O_2N = C_6H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung und Ammoniak (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] **27**, 862). — F: 110°.

Cyclohexylallophanat $C_8H_{14}O_3N_2 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 6). Gibt beim Erhitzen auf 210° Cyclohexanol und Cyanursäure (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191).

Dithiokohlensäure-O-cyclohexylester, Cyclohexylxanthogensäure $C_7H_{12}OS_2 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CS_2H$. *B.* Das Kaliumsalz bildet sich aus dem Kaliumsalz des Cyclohexanols und Schwefelkohlenstoff in Äther (DUBSKY, *J. pr.* [2] **103**, 119). — $KC_7H_{11}OS_2$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt mit Kupfer(II)-chlorid in Wasser einen braunen Niederschlag, der rasch gelb wird. — $Ni(C_7H_{11}OS_2)_2$. Braune Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). Löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Essigester und Schwefelkohlenstoff mit brauner Farbe. Addiert Pyridin.

Cyclohexyloxyessigsäuremethylester $C_9H_{16}O_3 = C_6H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexyloxyacetonitril und siedender methylalkoholischer Salzsäure (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 903). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Schmeckt brennend und bitter. Kp_{16}: 110°. D^{20}: 1,034. n_D^{20}: 1,4508. Unlöslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Cyclohexyloxyacetonitril, Cyanmethyl-cyclohexyl-äther $C_8H_{13}ON = C_6H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von Chlormethyl-cyclohexyl-äther mit Kupfercyanid (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 902). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp_{15}: 102—103°. D^{18}: 0,9825. n_D^{18}: 1,4561. Nicht mischbar mit Wasser. — Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther Cyclohexyloxyaceton.

Orthokieselsäure-tetracyclohexylester, Tetracyclohexylorthosilicat $C_{24}H_{44}O_4Si = (C_6H_{11}\cdot O)_4Si$. *B.* Beim Erhitzen von Cyclohexanol mit Siliciumtetrachlorid (HELFERICH, HAUSEN, *B.* **57**, 796). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 88,5°. Kp_{11}: 230—240°.

trans-2-Chlor-cyclohexanol-(1), trans-Brenzcatechitmonochlorhydrin $C_6H_{11}OCl = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CHCl\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot OH$ (H 7)[1]. Zur Konfiguration vgl. BARTLETT, *Am. Soc.* **57** [1935], 224. — *B.* Aus Cyclohexen und Chlorharnstoff in essigsaurer Lösung (DETOEUF, *Bl.* [4] **31**, 177; GODCHOT, BEDOS, *Bl.* [4] **37**, 1454; GOD., *C. r.* **176**, 448). Zur Bildung aus Cyclohexen und wäßriger unterchloriger Säure vgl. OSTERBERG, KENDALL, *Am. Soc.* **42**, 2621; KENDALL, OSTERBERG, MACKENZIE, *Am. Soc.* **48**, 1388. Aus gleichen Teilen Cyclohexen und Äthylhypochlorit in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (GOLDSCHMIDT, ENDRES, DIRSCH, *B.* **58**, 574). Über eine Bildung aus Cyclohexenoxyd und Ammoniumchlorid oder Kaliumchlorid vgl. SEN, BARAT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 22; *C.* **1927** II, 418. — Darstellung aus Cyclohexen und unterchloriger Säure: COLEMAN, JOHNSTONE, *Org. Synth.* Coll. Vol. I, S. 151; deutsche Ausgabe S. 151; vgl. dazu BARTLETT, *Am. Soc.* **57** [1935], 225. — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 29° (GOD.). Kp_{16}: 84—85° (GOD., BE.). D^0: 1,138; n_D^{20}: 1,4910 (D.).

Liefert bei der Oxydation mit Dichromat in Eisessig-Schwefelsäure 2-Chlor-cyclohexanon-(1) (DETOEUF, *Bl.* [4] **31**, 178). Bei der Einw. von Natrium und Alkohol entsteht Cyclohexandiol-(1.2)-monoäthyläther (KÖTZ, BUSCH, *J. pr.* [2] **119**, 36; vgl. a. KÖTZ, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **110**, 115). Gibt mit Kaliumhydroxyd in Gegenwart von wasserfreiem Äther Cyclohexenoxyd (D., *Bl.* [4] **31**, 178). Bei 12-stdg. Erhitzen mit Natriummalonester in Alkohol im Rohr auf 140—150° entsteht in geringer Menge das Lacton des 2-Oxy-cyclohexyl-malonsäure-monoäthylesters (s. nebenstehende Formel) (KÖTZ, HOFFMANN). Liefert mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbad 2-Amino-cyclohexanol-(1) (OSTERBERG, KENDALL, *Am. Soc.* **42**, 2621).

$$\begin{matrix} & CH_2 & & & \\ H_2C & & CH - O & & \\ | & & | & & CO \\ H_2C & & CH\cdot CH & \cdot & CO_2\cdot C_2H_5 \\ & CH_2 & & & \end{matrix}$$

Beim Erhitzen mit 2 Mol Diäthylamin in Butylalkohol im Rohr auf 150° erhält man „trans"-2-Diäthylamino-cyclohexanol-(1) (HECKEL, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 1306). Gibt mit 2 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2) und Methyl-cyclopentyl-carbinol (GODCHOT, BEDOS, *Bl.* [4] **37**, 1455; G., B., CAUQUIL, *Bl.* [4] **43**, 521). Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Äthylmagnesiumbromid und Magnesiumbromid-ätherat Formylcyclopentan (BEDOS, *C. r.* **189**, 256). Bei der Einw. von Cyclohexylmagnesiumchlorid entsteht Cyclopentyl-cyclohexyl-carbinol (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* **186**, 703).

Phenylurethan $C_{13}H_{16}O_2NCl$. F: 97—98°. (GODCHOT, *C. r.* **176**, 448).

Bis-[2-chlor-cyclohexyl]-äther, 2.2'-Dichlor-dicyclohexyläther $C_{12}H_{20}OCl_2 = (C_6H_{10}Cl)_2O$. *B.* Entsteht wahrscheinlich neben Stereoisomeren und anderen Produkten bei der Einw. von Chlormonoxyd auf Cyclohexen in Tetrachlorkohlenstoff bei —20° (GOLDSCHMIDT, SCHÜSSLER, *B.* **58**, 571). — Krystalle (aus Ligroin). F: 69°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

[2-Chlor-cyclohexyl]-acetat, 2-Chlor-1-acetoxy-cyclohexan $C_8H_{13}O_2Cl = C_6H_{10}Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2-Chlor-cyclohexanol-(1) mit überschüssigem Acetylchlorid in trocknem Benzol, zweckmäßig in Gegenwart von überschüssigem Kalium- oder Bariumcarbonat (KÖTZ, MERKEL, *J. pr.* [2] **113**, 64). Aus Cyclohexenoxyd bei allmählichem Versetzen mit Acetylchlorid bei 10—20° (BEDOS, *C. r.* **183**, 564). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 99° bis 101° (K., M.); Kp_{11}: 95—96° (B.). D_{25}^{25}: 1,1182; n_D^{25}: 1,4619 (B.).

[2-Chlor-cyclohexyl]-propionat $C_9H_{15}O_2Cl = C_6H_{10}Cl\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Acetat (BEDOS, *C. r.* **183**, 564). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{11}: 106—107°. D_{25}^{25}: 1,0835. n_D^{25}: 1,4597.

4-Chlor-cyclohexanol-(1), Chinitmonochlorhydrin $C_6H_{11}OCl = ClHC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot OH$. Wahrscheinlich Gemisch von Stereoisomeren. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von 1,5 Mol Salzsäure (D: 1,19) auf 1 Mol Chinit im

[1]) cis-2-Chlor-cyclohexanol-(1) wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von BARTLETT (*Am. Soc.* **57** [1935], 224) durch Reduktion von 2-Chlor-cyclohexanon-(1) mit Alkylmagnesiumhalogeniden dargestellt.

geschlossenen Gefäß bei 100° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 701; SABETAY, P., *Bl.* [4] **43**, 908). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 106° (S., P.); Kp_{12}: 105° (P., R.). D_4^{17}: 1,1435; n_D^{17}: 1,4930 (P., R.). — Liefert beim Kochen mit Natrium in Äther Cyclohexen-(1)-ol-(4) (S., P.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 99° (P., R.).

Äthyl-[4-chlor-cyclohexyl]-äther, 4-Chlor-1-äthoxy-cyclohexan $C_8H_{15}OCl$ = $C_6H_{10}Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlormethyl-[4-chlor-cyclohexyl]-äther und Methylmagnesiumjodid (SABETAY, PALFRAY, *Bl.* [4] **43**, 908). — Kp_{16}: 84—85°. D^{20}: 1,028. n_D^{20}: 1,4622.

Chlormethyl-[4-chlor-cyclohexyl]-äther $C_7H_{12}OCl_2$ = $C_6H_{10}Cl \cdot O \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Sättigen eines Gemischs von 4-Chlor-cyclohexanol-(1) und Paraformaldehyd mit Chlorwasserstoff (SABETAY, PALFRAY, *Bl.* [4] **43**, 908). — Kp_{15}: 117,5°. n_D^{20}: 1,4942. — Gibt mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid Äthyl-[4-chlor-cyclohexyl]-äther.

[4-Chlor-cyclohexyl]-acetat, 4-Chlor-1-acetoxy-cyclohexan $C_8H_{13}O_2Cl$ = $C_6H_{10}Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexandiol-(1.4) bei der Einw. von Acetylchlorid im geschlossenen Gefäß bei 100° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 703). — Ätherisch riechende, brennend und bitter schmeckende Flüssigkeit. Kp_{18}: 111—112° (korr.). $D_4^{19,5}$: 1,1282. $n_D^{19,5}$: 1,4659. — Gibt bei der Einw. von Halogenwasserstoffsäuren geringe Mengen der entsprechenden 1.4-Dihalogen-cyclohexane.

2-Brom-cyclohexanol-(1), Brenzcatechitmonobromhydrin $C_6H_{11}OBr$ = $H_2C{<}^{CH_2 \cdot CHBr}_{CH_2 - CH_2}{>}CH \cdot OH$. *B.* Aus Cyclohexen durch Einw. von wäßr. unterbromiger Säure unter Kühlung (COFFEY, *R.* **42**, 402) und von N-Brom-acetamid in Wasser (SCHMIDT, v. KNILLING, ASCHERL, *B.* **59**, 1280). Bei der Einw. von Salzsäure (D: 1,19) auf [2-Brom-cyclohexyl]-formiat (s. u.) in Methanol (SCHMIDT, SCHUMACHER, ASMUS, *B.* **56**, 1241). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Cyclohexenoxyd in Äther (BEDOS, *Bl.* [4] **39**, 299; *C. r.* **177**, 113). Über eine Bildung aus Cyclohexenoxyd und Kaliumbromid vgl. SEN, BARAT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 22; *C.* **1927** II, 418. — Öl. Färbt sich am Licht rötlich (BE.; vgl. SCHM., SCHU., ASM.). Kp_{10}: 85—86° (korr.) (SCHM., v. K., ASCH.); Kp_9: ca. 87—88° (BE.); Kp_1: 60—61° (SCHM., SCHU., ASM.). D_{15}^{15}: 1,402; n_D^{15}: 1,528 (BE.). D_4^{20}: 1,4604; n_D^{25}: 1,5169 (SCHM., v. K., ASCH.). — Gibt beim Erwärmen mit pulverisiertem, zuvor geschmolzenem Kaliumhydroxyd in Äther Cyclohexenoxyd (BE.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 87—88° (BE.).

Methyl-[2-brom-cyclohexyl]-äther, 2-Brom-1-methoxy-cyclohexan $C_7H_{13}OBr$ = $C_6H_{10}Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexen durch längeres Kochen mit Bromtrinitromethan in Methanol (SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, LÜBKE, *B.* **55**, 2104), durch längeres Erhitzen mit Dibromnitromethan, Tribromnitromethan, Dibrommalonsäure-dimethylester und ähnlichen Verbindungen in Methanol im Rohr auf dem Wasserbad (SCHMIDT, ASCHERL, v. KNILLING, *B.* **59**, 1865) und bei der Einw. einer methylalkoholischen Lösung von N-Brom-acetamid bei 0° (SCHMIDT, v. KNILLING, ASCHERL, *B.* **59**, 1280). — Öl. Kp_{12}: 78—79° (korr.) (SCH., B., L.); Kp_8: 72—74° (SCH., v. K., A., *B.* **59**, 1280). D_4^{18}: 1,3400; n_D^{18}: 1,4910 (SCH., B., L.); D_4^{20}: 1,3257; n_D^{20}: 1,4871 (SCH., v. K., A.).

Äthyl-[2-brom-cyclohexyl]-äther, 2-Brom-1-äthoxy-cyclohexan $C_8H_{15}OBr$ = $C_6H_{10}Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch längeres Kochen von Cyclohexen mit Bromtrinitromethan in Alkohol (SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, LÜBKE, *B.* **55**, 2105). Aus Cyclohexenoxyd und Äthylbromid bei 48-stdg. Erhitzen im Rohr auf 180—190° (BEDOS, *C. r.* **183**, 564). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{10}: 84—85° (korr.) (SCH., BA., L.); Kp_9: 80° (BE.). D_4^{18}: 1,2751; n_D^{18}: 1,4818 (SCH., BA., L.); D_{25}^{25}: 1,2738; n_D^{25}: 1,4804 (BE.).

Propyl-[2-brom-cyclohexyl]-äther, 2-Brom-1-propyloxy-cyclohexan $C_9H_{17}OBr$ = $C_6H_{10}Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexenoxyd und Propylbromid bei 48-stdg. Erhitzen im Rohr auf 180—190° (BEDOS, *C. r.* **183**, 564). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{14}: 103—104°. D_{25}^{25}: 1,2330. n_D^{25}: 1,47782.

Allyl-[2-brom-cyclohexyl]-äther, 2-Brom-1-allyloxy-cyclohexan $C_9H_{15}OBr$ = $C_6H_{10}Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Durch Einw. von Bromtrinitromethan auf eine eisgekühlte allylalkoholische Lösung von Cyclohexen (SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, LÜBKE, *B.* **55**, 2105). — Öl. Kp_{11}: 100—101° (korr.).

[2-Brom-cyclohexyl]-formiat, 2-Brom-1-formyloxy-cyclohexan $C_7H_{11}O_2Br$ = $C_6H_{10}Br \cdot O \cdot CHO$. *B.* Aus Cyclohexen, Bromtrinitromethan und Ameisensäure bei 0° unter Zusatz von Harnstoff (SCHMIDT, SCHUMACHER, ASMUS, *B.* **56**, 1240). — Öl. $Kp_{0,5}$: 68—69° (korr.).

[2-Brom-cyclohexyl]-acetat, 2-Brom-1-acetoxy-cyclohexan $C_8H_{13}O_2Br$ = $C_6H_{10}Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Cyclohexen auf eine gekühlte Lösung von N-Brom-acetamid in Eisessig (SCHMIDT, v. KNILLING, ASCHERL, *B.* **59**, 1280). Bei allmählichem Versetzen von Cyclohexenoxyd mit Acetylbromid (BEDOS, *C. r.* **183**, 564). — Bewegliche Flüssig-

keit von essigesterähnlichem, etwas unangenehmem Geruch. Kp$_{11}$: 109—110° (B.); Kp$_9$: 103—105° (korr.) (SCH., v. K., A.). D_4^{20}: 1,3762; n_D^{20}: 1,4867 (SCH., v. K., A.); D_{25}^{25}: 1,3603; n_D^{25}: 1,4834 (B.). — Färbt sich am Licht und an der Luft sehr schnell erst blau, dann braun (B.).

[4-Brom-cyclohexyl]-acetat, 4-Brom-1-acetoxy-cyclohexan $C_8H_{13}O_2Br = C_6H_{10}Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Acetylbromid auf Cyclohexandiol-(1.4) im geschlossenen Gefäß bei 100° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 703). — Ätherisch riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit. Kp$_{17}$: 124° (korr.). D_4^{20}: 1,3381. n_D^{20}: 1,4873. — Gibt bei der Einw. von Halogenwasserstoffsäuren geringe Mengen 1.4-Dihalogen-cyclohexan.

Äthyl-[2.3-dibrom-cyclohexyl]-äther, 2.3-Dibrom-1-äthoxy-cyclohexan $C_8H_{14}OBr_2 = H_2C{<}{}^{CHBr \cdot CHBr}_{CH_2 —— CH_2}{>}CH \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 7). *B.* Aus 3-Äthoxy-cyclohexen-(1) und Brom in Eisessig unter Kühlung (HOFMANN, DAMM, *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 116; *C.* **1926** I, 2343). — Stark lichtbrechende ölige Flüssigkeit von eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch. Kp$_8$: 131—132° (ohne Zersetzung). — Spaltet bei längerem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Bromwasserstoff ab.

trans-2-Jod-cyclohexanol-(1), trans-Brenzcatechitmonojodhydrin $C_6H_{11}OI = H_2C{<}{}^{CH_2 \cdot CHI}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot OH$ (H 7; E I 6). Die Konfiguration der früher als „cis"-2-Jod-cyclohexanol-(1) (H 7; E I 6) beschriebenen Verbindung ist unsicher; die Bildung aus Cyclohexen und unterjodiger Säure läßt auf die trans-Konfiguration schließen. TIFFENEAU, TCHOUBAR (*C. r.* **207** [1938], 919) beschreiben eine trans-Verbindung vom Schmelzpunkt 40°. — *B.* Aus Cyclohexen und unterjodiger Säure (MILLS, SCHINDLER, *Soc.* **123**, 320). Über eine Bildung aus Cyclohexenoxyd und Kaliumjodid vgl. SEN, BARAT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 22; *C.* **1927** II, 418. — Krystalle (aus Petroläther). F: 41—42° (M., SCH.). — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumtrithiocarbonat in verd. Methanol auf dem Wasserbad Cyclohexylen-(1.2)-trithiocarbonat (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2739) (M., SCH.).

$H_2C{<}{}^{CH_2 — CH — S}_{H_2C — CH_2 — CH — S}{>}CS$

trans-Methyl-[2-jod-cyclohexyl]-äther, trans-2-Jod-1-methoxy-cyclohexan $C_7H_{13}OI = C_6H_{10}I \cdot O \cdot CH_3$ (H 7). *B.* Aus Cyclohexenoxyd und Methyljodid bei 48-stdg. Erhitzen im Rohr auf ca. 150—160° (BEDOS, *C. r.* **183**, 563, 752). — Bewegliche Flüssigkeit Kp$_{13}$: 101°. D_{25}^{25}: 1,5929. n_D^{25}: 1,5340.

trans-Äthyl-[2-jod-cyclohexyl]-äther, trans-2-Jod-1-äthoxy-cyclohexan $C_8H_{15}OI = C_6H_{10}I \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 7). *B.* Aus Cyclohexenoxyd und Äthyljodid bei 48-stdg. Erhitzen im Rohr auf ca. 150—160° (BEDOS, *C. r.* **183**, 563, 752). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp$_{15}$: 110°. D_{25}^{25}: 1,5020. n_D^{25}: 1,5206.

Cyclohexanthiol, Cyclohexylmercaptan, Hexahydrothiophenol $C_6H_{12}S = C_6H_{11} \cdot SH$ (H 8; E I 6). *B.* Zur Bildung aus Bromcyclohexan und Kaliumhydrosulfid in Alkohol (H 8) vgl. LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3097. — Beim Erhitzen mit feuchtem Zinn(II)-chlorid erhält man Cyclohexen und Schwefelwasserstoff (MAILHE, *Bl.* [4] **41**, 1064).

2. ***1-Methyl-cyclopentanol-(1)*** $C_6H_{12}O = {}^{H_2C \cdot CH_2}_{H_2C \cdot CH_2}{>}C(CH_3) \cdot OH$ (H 8; E I 7). F: 36° (CHAVANNE, DE VOGEL, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 141; *C.* **1928** II, 37). Kp$_{760}$: 135,6° (CH., BECKER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 604; *C.* **1928** I, 1169); Kp$_{30}$: 53—54° (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1925], 540). — Liefert bei der Einw. von p-Toluolsulfonsäure (CH., DE V.) oder bei allmählichem Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure im Wasserstoffstrom auf 90—120° (SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1135) 1-Methyl-cyclopenten-(1). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in absol. Äther und Hydrieren des Reaktionsprodukts in Gegenwart von Platinmohr Methylcyclopentan (EI.).

Allophanat $C_8H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_5H_8 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 157° (CHAVANNE, DE VOGEL, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 142; *C.* **1928** II, 37).

trans-2-Chlor-1-methyl-cyclopentanol-(1), trans-1-Methyl-cyclopentandiol-(1.2)-monochlorhydrin $C_6H_{11}OCl = {}^{H_2C \cdot CHCl}_{H_2C — CH_2}{>}C(CH_3) \cdot OH$ [1]). Zur Konstitution vgl. BARTLETT, WHITE, *Am. Soc.* **56** [1934], 2785; B., *Am. Soc.* **57** [1935], 225. — *B.* Bei der Einw. von

[1]) cis-2-Chlor-1-methyl-cyclopentanol-(1) wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von BARTLETT, WHITE (*Am. Soc.* **56** [1934] 2785) durch Einw. von Methylmagnesiumbromid auf 2-Chlor-cyclopentanon-(1) dargestellt.

Chlorharnstoff auf 1-Methyl-cyclopenten-(1) in essigsaurer Lösung (CHAVANNE, DE VOGEL, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 144; *C.* **1928** II, 37), neben einer flüssigen Verbindung von offenbar anderer Konstitution (B., WH.). — Krystalle. F: 35—37°; Kp_{10}: 70—75° (CH., DE V.). — Liefert in Äther mit Kaliumhydroxyd unter Kühlung 1-Methyl-cyclopenten-(1)-oxyd (CH., DE V.).

3. ***1-Methyl-cyclopentanol-(2)*** $C_6H_{12}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(OH) \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CH_3$ (H 8; E I 7).

a) ***cis-Form(?).*** *B.* Aus Cyclopentenoxyd bei der Einw. von überschüssigem Methylmagnesiumjodid in Äther auf dem Wasserbad und Behandeln des von Äther befreiten Reaktionsgemisches mit angesäuertem Wasser (GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **182**, 394). — Kp: 148—149°. D_{18}^{18}: 0,9389. Viscosität bei 25°: CAUQUIL, *C. r.* **184**, 1249. n_D^{18}: 1,4504 (G., B.). — Liefert bei der Einw. von Chromessigsäure 1-Methyl-cyclopentanon-(2) (G., B.). — Phenylurethan. F: 94° (G., B.).

Allophanat $C_8H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_5H_8\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 174° (GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **182**, 394).

b) ***trans-Form.*** *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentanon-(2) bei der Einw. von Natrium und Natriumdicarbonat-Lösung (GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **182**, 394). — Kp: 150—151°; D_{18}^{18}: 0,9258 (G., B.). Viscosität bei 25°: CAUQUIL, *C. r.* **184**, 1249. n_D^{18}: 1,4499 (G., B.). — Phenylurethan. F: 89° (G., B.).

Allophanat $C_8H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_5H_8\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 174° (GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **182**, 395).

c) Ein ***1-Methyl-cyclopentanol-(2) von unbestimmter Konfiguration*** erhielten ZELINSKY, TUROWA-POLLAK (*B.* **62**, 2868) durch Hydrierung von 1-Methyl-cyclopentanon-(2) in Gegenwart von 25%igem Osmium-Asbest bei 130°.

4. ***1-Methyl-cyclopentanol-(3)*** $C_6H_{12}O = \begin{matrix} HO\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CH_3$ (H 9; E I 7)[1].
Die von SEMMLER, MARKOWNIKOW und ZELINSKY durch Reduktion von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3) mit Natrium dargestellten Präparate (H 9; vgl. a. ZELINSKY, TITZ, FATEJEW, *B.* **59**, 2585) haben wahrscheinlich die trans-l-Konfiguration. — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 8863,8 cal/g (SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1096). — Gibt bei allmählicher Einw. von Jod und amorphem Phosphor und folgender Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natrium in Äther 1-Methyl-cyclopenten-(2 oder 3) und wenig 3.3'-Dimethyl-dicyclopentyl (Z., T., F.).

5. ***Oxymethyl-cyclopentan, Cyclopentylcarbinol*** $C_6H_{12}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CH_2\cdot OH$ (H 9; E I 7). *B.* Aus Cyclopentylmagnesiumbromid und Formaldehyd in Äther (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1085). — Kp: 162—162,5° (korr.). D_4^{20}: 0,9313. n_D^{20}: 1,4579.

6. ***1-Isopropyl-cyclopropanol-(1)*** $C_6H_{12}O = \begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$.

Äthyläther $C_8H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_3H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 10). Wird von BRUYLANTS, DEWAEL (*Bl. Acad. Belgique* [5] **14**, 145; *C.* **1928** I, 2708) als Äthyl-[2-methyl-penten-(2)-yl-(5)]-äther (E II **1**, 486) erkannt.

7. ***[α-Oxy-isopropyl]-cyclopropan, Dimethyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_6H_{12}O = \begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (H 10; E I 7). *B.* Aus 5-Chlor-2-methyl-penten-(2) durch 80-stdg. Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat und weiteres Kochen des destillierten Reaktionsprodukts mit Kaliumacetat und etwas Natriumjodid in Alkohol (BRUYLANTS, DEWAEL, *Bl. Acad. Belgique* [5] **14**, 150; *C.* **1928** I, 2709). Aus Cyclopropan-carbonsäureäthylester und Methylmagnesiumbromid (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 154; *C.* **1927** I, 2983). — Kp_{752}: 123,4—123,6°; D_4^{20}: 0,8806; n_α^{20}: 1,4302; n_D^{20}: 1,4326; n_β^{20}: 1,4379; n_γ^{20}: 1,4423 (BR.). — Gibt beim Destillieren mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure Isopropenylcyclopropan (E II **5**, 41) und 2.2-Dimethyl-tetrahydrofuran (VAN KEERSBILCK, *Bl. Soc. chim. Belg.* **38**, 208; *C.* **1929** II, 2037). Liefert beim Behandeln mit viel rauchender Salzsäure oder Brom-

[1]) Über cis-l-, trans-l-, cis-dl- und trans-dl-1-Methyl-cyclopentanole-(3) und deren Derivate vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes II [1. I. 1930] GODCHOT, CAUQUIL, CALAS, *C. r.* **202** [1936], 1129; *Bl.* [5] **6** [1939], 1373

wasserstoffsäure nicht [α-Chlor- bzw. Brom-isopropyl]-cyclopropan (H 5, 28), sondern 5-Chlor- bzw. Brom-2-methyl-penten-(2); bei der Reaktion mit rauchender Salzsäure wurde außerdem 2.5-Dichlor-2-methyl-pentan erhalten (BRUYLANTS, DEWAEL, *Bl. Acad. Belgique* [5] **14**, 140; *C.* **1928** I, 2708).

1-Chlor-1-[α-oxy-isopropyl]-cyclopropan, Dimethyl-[1-chlor-cyclopropyl]-carbinol $C_6H_{11}OCl = \frac{H_2C}{H_2C}\!>\!CCl\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Methylmagnesiumbromid auf 1-Chlor-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester (BRUYLANTS, STASSENS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **7**, 708; *C.* **1922** I, 1229). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Erstarrt in Äther-Kohlensäure-Gemisch glasig. Kp_{756}: 156,5—157°. D_4^{20}: 1,065. Sehr schwer löslich in Wasser. — Sehr beständig, selbst gegen siedende Kalilauge. [HOMANN]

4. Oxy-Verbindungen $C_7H_{14}O$.

1. ***Cycloheptanol, Suberol*** $C_7H_{14}O = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}\!>\!CH\cdot OH$ (H 10). *B.* In geringer Menge beim Kochen von Cycloheptylbromid mit konzentrierter wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung oder mit Natriumacetat, Calciumcarbonat und Kupferacetat in verd. Alkohol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3101). Bei der Reduktion von Suberon mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 175° (GODCHOT, *C. r.* **171**, 1387). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Hexahydrobenzylamin mit Natriumnitrit und Essigsäure auf dem Wasserbad (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* **9**, 403). — Kp: 184° (G.); Kp_{12}: 78—82° (R., BR.). D^{15}: 0,9584 (G.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 9199,6 cal/g (SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1096). Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Cycloheptanol: KATZ, *Z. Phys.* **45**, 105; *C.* **1928** I, 154; *Z. ang. Ch.* **41**, 338. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Cycloheptanon (R., BR.). Bei tropfenweisem Eintragen von Cycloheptanol in siedendes Phthalsäureanhydrid (BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 530) und beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure (ROSANOW, Ж. **61**, 2313; 2315; *C.* **1930** II, 229) entsteht Cyclohepten; bei der Destillation über Thoriumoxyd bei 250° erhält man Cyclohepten und Methylencyclohexan (Ro.).

Phenylurethan $C_{14}H_{19}O_2N$. F: 85° (GODCHOT, *C. r.* **171**, 1388).

Cycloheptylacetat, Suberylacetat $C_9H_{16}O_2 = C_7H_{13}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Cycloheptylbromid beim Kochen mit Silberacetat in absol. Alkohol sowie aus Cycloheptanol beim Erhitzen mit Acetanhydrid (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3101). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 87°.

2-Chlor-cycloheptanol-(1) $C_7H_{13}OCl = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CHCl}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}\!>\!CH\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Monochlorharnstoff auf Cyclohepten in saurer Lösung (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **186**, 376). — Flüssigkeit. Krystallisiert bei —23° teilweise. Kp_{16}: 98°. D^{19}: 1,1351. n_D^{19}: 1,4948. — Liefert beim Behandeln mit 2 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther, Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches auf 100° und nachfolgenden Zersetzen mit angesäuertem Wasser Methylcyclohexylcarbinol und wenig Äthylidencyclohexan (G., C., *C. r.* **186**, 376); reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid (G., C., *C. r.* **186**, 956).

Cycloheptanthiol, Cycloheptylmercaptan $C_7H_{14}S = C_7H_{13}\cdot SH$. *B.* Beim Kochen von Cycloheptylbromid mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3102). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 74°.

Dicycloheptylsulfid $C_{14}H_{26}S = (C_7H_{13})_2S$. *B.* Beim Kochen von Cycloheptylbromid mit Kaliumsulfid in Alkohol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3103). — Gelbliches Öl. Kp_{11}: 174°.

2. ***1-Methyl-cyclohexanol-(1)*** $C_7H_{14}O = H_2C\!<\!\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}\!>\!C(CH_3)\cdot OH$ (H 11; E I 8). E: 25°; Kp_{16}: 64° (MEERWEIN, SCHÄFER, *J. pr.* [2] **104**, 306). — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,075) im Rohr auf 100—110° oder beim Behandeln mit 50%iger Schwefelsäure 1-Methyl-cyclohexen-(1) (NAMETKIN, JARZEW, *B.* **56**, 1803; N., Ж. **55**, 60).

3. ***1-Methyl-cyclohexanol-(2), Hexahydro-o-kresol*** $C_7H_{14}O = H_2C\!<\!\frac{CH_2\cdot CH(OH)}{CH_2 \text{———} CH_2}\!>\!CH\cdot CH_3$ (vgl. H 11; E I 8). Existiert in einer cis- und einer trans-Form, die beide in optische Isomere spaltbar sind. Die früher beschriebenen Präparate sind Gemische der beiden stereoisomeren Formen (MASCARELLI, *R. A. L.* [5] **31** II, 116; GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2052; SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2878; HÜCKEL, HAGENGUTH, *B.* **64** [1931], 2892; VAVON, PERLIN, HOREAU, *Bl.* [4] **51** [1932], 644, 650). Gemische

der beiden Stereoisomeren entstehen ferner neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 2.2-Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan in Gegenwart eines manganhaltigen Nickel-Katalysators unter Druck bei 170° (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D. R. P. 478273; *C.* **1929** II, 1072; *Frdl.* **16**, 649). Die Trennung des Stereoisomeren-Gemisches wurde durch Überführung in die Allophanate, Phenylurethane, 4-Nitro-benzoate, 3.5-Dinitro-benzoate, sauren Phthalate, p-Toluolsulfonate und andere Ester bewirkt (GODCHOT, BEDOS, *Bl.* [4] **37**, 1463; LACOURT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 356; *C.* **1927** II, 923; SKITA, *A.* **431**, 17; KÖTZ, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **110**, 108; v. AUWERS, *Sber. Naturwiss. Marburg* **62**, 129; *C.* **1927** II, 1562; v. AU., DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 210; GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2060; SK., FAUST, *B.* **64** [1931], 2880; HÜCKEL, HAGENGUTH, *B.* **64** [1931], 2893).

a) ***Rechtsdrehende cis-Form, d-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(2)*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot OH$. *B.* Aus dl-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(2) [1]) durch Spaltung des sauren Phthalats mit l-α-Phenäthylamin und Strychnin (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2064).

b) ***Linksdrehende cis-Form, l-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(2)*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot OH$. *B.* s. oben bei der rechtsdrehenden Form. — Kp_{29}: 78—79° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2064). D_4^t zwischen 20° (0,9272) und 130° (0,8220): G., H., K., *Soc.* **1926**, 2070. α_D^{20}: —6,23° (l = 0,5 dm; unverdünnt) (G., H., K.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 20° und 130° für λ = 670,8 mμ bis 435,9 mμ: G., H., K. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (G., H., K.).

Acetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von linksdrehendem cis-1-Methyl-cyclohexanol-(2) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2065). — D_4^t zwischen 20° (0,9454) und 126° (0,8509): G., H., K. α_D^{20}: —12,38° (l = 0,5 dm; unverdünnt) (G., H., K.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 20° und 126° für λ = 670,8 mμ bis 435,9 mμ: G., H., K.

c) ***Inaktive cis-Form, dl-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(2)*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot OH$. *B.* Die cis-Form entsteht in überwiegender Menge bei rascher Hydrierung von o-Kresol (SKITA, *A.* **431**, 17; HÜCKEL, HAGENGUTH, *B.* **64** [1931], 2893) oder 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (SK., *A.* **431**, 16; GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2058; v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124** [1930], 229; SK., FAUST, *B.* **64** [1931], 2884; vgl. VAVON, PERLIN, HOREAU, *Bl.* [4] **51** [1932], 647) bei Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig oder Eisessig-Salzsäure bei 70° unter 3 Atm. Überdruck, bei der Hydrierung von o-Kresol in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 558; *C.* **1926** I, 75), neben anderen Produkten beim Erhitzen von dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2)-p-toluolsulfonat mit Kalium- oder Ammoniumacetat in Alkohol bzw. Eisessig, mit Ameisensäure in Gegenwart von Wasser, Benzol oder Formamid und Verseifen des entstandenen Esters (G., HU., K., *Soc.* **1926**, 2067; vgl. v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 231; HÜ., HA.; V., P., HO.).

Viscose, nach Cocosnußöl riechende Flüssigkeit. F: —9,5° bis —9,2° (HÜCKEL, HAGENGUTH, *B.* **64** [1931], 2895). $Kp_{761,2}$: 165,2—165,4° (HÜ., HA.); Kp_{760}: 165° (korr.) (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2885); Kp_{750}: 163° (unkorr.) (VAVON, PERLIN, HOREAU, *Bl.* [4] **51** [1932], 646). Kp_{20}: 77—78° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2061) [1]). D^{10}: 0,942 (V., P., H.); $D_4^{15,5}$: 0,9381; D_4^{20}: 0,9340 (HÜ., HA.); D_4^{18}: 0,9356 (SK., F.); D_4^{25}: 0,9228 (G., HU., K.). Viscosität bei 25°: 0,155 g/cm sec (G., HU., K.); bei 25°: 0,160 g/cm sec; bei 40°: 0,067 g/cm sec (HÜ., HA.); vgl. a. CAUQUIL, *C. r.* **184**, 1249. Viscosität von Gemischen aus inakt. cis- und inakt. trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2) bei 25°: G., HU., K., *Soc.* **1926**, 2070. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1041,6 kcal/Mol (SKITA, FAUST in *Landolt-Börnst.* E III, 2899). n_D^{10}: 1,4693 (V., P., H.); $n_{He}^{17,9}$: 1,4654; n_{He}^{20}: 1,4645 (HÜ., HA.); $n_\alpha^{18,1}$: 1,4624; $n_D^{18,7}$: 1,4684 (SK., F., *B.* **64** [1931], 2885); n_D^{25}: 1,4616 (G., HÜ., K.).

Spaltung in die opt.-akt. Komponenten durch aufeinanderfolgende Behandlung des sauren Phthalats mit l-α-Phenäthylamin und Strychnin: GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2064. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 563; *C.* **1926** I, 75). Gibt beim Erhitzen mit 2 Vol. rauchender Salzsäure im Rohr auf 120—130° 2-Chlor-1-methyl-cyclohexan (v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 232; v. AU., *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 129; *C.* **1927** II, 1562; VAN WOERDEN, *R.* **45**, 137); dieselbe Verbindung erhält man auch beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (v. AU., D.). Liefert beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) auf dem Wasserbad 2-Jod-1-methyl-cyclohexan vom Kp_{30}: 96° (SKITA, *A.* **431**, 18).

Phenylurethan $C_{14}H_{19}O_2N$. F: 90—91° (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2885).

---

[1]) Wird von SKITA, FAUST (*B.* **64** [1931], 2878), HÜCKEL, HAGENGUTH (*B.* **64** [1931], 2892), VAVON, PERLIN, HOREAU (*Bl.* [4] **51** [1932], 646) als ein Gemisch von cis- und trans-Form angesehen.

Äthyläther $C_9H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2)-p-toluolsulfonat mit Kaliumacetat in Alkohol oder Eisessig oder mit Ammoniumacetat in Alkohol (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2067). — Kp_{21}: 69—70°. D_4^{20}: 0,922. n_D^{20}: 1,4701.

Acetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. H 12; E 9). *B.* Beim Erwärmen von dl-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(2) [1]) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2065). Über die Bildung aus dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2)-p-toluolsulfonat s. bei inakt. cis-1-Methyl-cyclohexanol-(2) (S. 17). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{20}: 79—80°. D_4^{25}: 0,9434. Viscosität bei 25°: 0,0211 g/cm sec. n_D^{25}: 1,4376.

Saures Succinat $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F: 30—31° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2066).

d) ***Rechtsdrehende trans-Form, d-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2)*** $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot OH$. *B.* Durch Spaltung des sauren Phthalats der inakt. Form mit Strychnin (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2064). — Kp_{20}: 78°. D_4^t zwischen 20,5° (0,9271) und 95° (0,8560): G., H., K., *Soc.* **1926**, 2070. $\alpha_D^{20,5}$: +17,19° (l = 0,5 dm; unverdünnt) (G., H., K.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 20,5° und 95°; λ = 670,8 mμ bis 435,9 mμ: G., H., K.

e) ***Linksdrehende trans-Form, l-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2)*** $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot OH$. *B.* s. oben bei der rechtsdrehenden Form. — Kp_{20}: 78° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2064). α_D^{20}: —17,81° (l = 0,5 dm; unverdünnt) (G., H., K.). Rotationsdispersion der reinen Substanz bei 20°: G., H., K. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure linksdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(2).

Acetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. H 12; E I 9). *B.* Beim Erwärmen von trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2065). D_4^t zwischen 20° (0,9458) und 129° (0,8478): G., H., K. α_D^{20}: —25,42° (l = 0,5 dm; unverdünnt). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 20° und 129° für λ = 670,8 mμ bis 435,9 mμ: G., H., K.

f) ***Inaktive trans-Form, dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2)*** $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot OH$. *B.* Entsteht in überwiegender Menge bei der Hydrierung von o-Kresol in Gegenwart von Nickel unter Druck (BROCHET, *Bl.* [4] **31**, 1279; GODCHOT, BEDOS, *Bl.* [4] **37**, 1464; GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2058; EISENLOHR, *Fortschr. Ch., Phys.* **18**, 558; *C.* **1926** I, 75; v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 115, 127; *C.* **1927** II, 1562; SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2888). Bei der Reduktion von 1-Methyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium in Äther (SKITA, *A.* **431**, 22) oder mit Natrium in absol. Alkohol (GODCHOT, BEDOS, *Bl.* [4] **37**, 1465; v. AU., *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 127; *C.* **1927** II, 1562; VAVON, PERLIN, HOREAU, *Bl.* [4] **51**, 645). trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2) entsteht neben Methylcyclopentylcarbinol bei der Einw. von 2 Mol Methylmagnesiumjodid auf trans-2-Chlor-cyclohexanol-(1) (S. 12) in Äther (GOD., B., *Bl.* [4] **37**, 1455; GOD., B., CAUQUIL, *Bl.* [4] **43**, 521). Neben 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2) bei der Umsetzung von 1-Methyl-cyclohexanon-(2) mit Äthylformiat und Natrium in Äther (v. AUWERS, BUSCHMANN, HEIDENREICH, *A.* **435**, 297). Die trans-Form entsteht ferner in überwiegender Menge bei der Diazotierung von trans-1-Methyl-cyclohexylamin-(2) in Essigsäure und nachfolgendem Erwärmen (v. AU.), bei der Hydrierung von 1.2-Oxido-1-methyl-cyclohexan oder [neben trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3)] von 2.3-Oxido-1-methyl-cyclohexan in Eisessig bei Gegenwart von Palladiumschwarz (KÖTZ, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **110**, 108, 109).

Viscose, nach Cocosnußöl riechende Flüssigkeit. F: —21,2° bis —20,5° (HÜCKEL, HAGENGUTH, *B.* **64** [1931], 2895). $Kp_{760,1}$: 167,2—167,6° (HÜ., HA.); Kp_{760}: 166,5° (korr.) (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2888); Kp_{750}: 165° (unkorr.) (VAVON, PERLIN, HOREAU, *Bl.* [4] **51** [1932], 646); Kp_{20}: 78—79° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2061). D^{10}: 0,932 (V., P., H.); $D_4^{19,9}$: 0,9245; D_4^{20}: 0,9236 (HÜ., HA.). $D_4^{19,7}$: 0,9241 (SK., F.). D_4^{25}: 0,9228 (G., HU., K.). Viscosität bei 25°: 0,336 g/cm sec (G., HU., K., *Soc.* **1926**, 2066); bei 25°: 0,331 g/cm sec; bei 40°: 0,104 g/cm sec (HÜ., HA.; vgl. a. CAUQUIL, *C. r.* **184**, 1249). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1035,5 kcal/Mol (SKITA, FAUST in *Landolt-Börnst.* E III, 2899). n_D^{10}: 1,4646 (V., P., H.); $n_{He}^{19,9}$: 1,4620; n_{He}^{20}: 1,4615 (HÜCKEL, HAGENGUTH). $n_\alpha^{19,7}$: 1,4589; $n_D^{19,7}$: 1,4613 (SK., F., *B.* **64**, 2888). n_D^{25}: 1,4596 (G., HU., K.). Viscosität von Gemischen aus dl-trans- und dl-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(2) bei 25°: G., HU., K., *Soc.* **1926**, 2070.

Spaltung in die opt.-akt. Komponenten über das Strychninsalz des sauren Phthalats: GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2063. Gibt beim Leiten über japanische saure Erde bei 250° hauptsächlich Methylcyclohexen, bei 350° Methylcyclohexen und x.x-Dimethyl-cyclopentan (INOUE, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 223; *C.* **1927** I, 690). Liefert bei der Oxydation mit

Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (EISENLOHR, *Fortschr. Ch., Phys.* **18**, 563; *C.* **1926** I, 75). Liefert beim Erhitzen mit 2 Vol. rauchender Salzsäure im Rohr auf 120—130° (v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 231; v. AU., *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 129; *C.* **1927** II, 1562; VAN WOERDEN, *R.* **45**, 137) oder beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (v. AU., D.) 2-Chlor-1-methyl-cyclohexan.

Phenylurethan $C_{14}H_{19}O_2N$. F: 105° (SKITA, *A.* **431**, 23), 106° (v. AUWERS, BUSCHMANN, HEIDENREICH, *A.* **435**, 297).

Acetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. H 12; E I 9). *B.* Beim Erwärmen von trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2065). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{20}: 79—80°. D_4^{25}: 0,9430. Viscosität bei 25°: 0,0233 g/cm sec. n_D^{25}: 1,4389.

Saures Succinat $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 44—46° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2066).

g) ***1-Methyl-cyclohexanole-(2)*** $C_7H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot OH$ ***von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.*** $Kp_{758,5}$: 167,2° (HERZ, BLOCH, *Ph. Ch.* **110**, 24). Dampfdruck bei 20°: 0,64 mm (WEISSENBERGER, SCHUSTER, *M.* **45**, 419). Dichte, Viscosität und Oberflächenspannung bei 20°: CAUQUIL, *J. Chim. phys.* **23**, 598; bei verschiedenen Temperaturen: HERZ, BLOCH, *Ph. Ch.* **110**, 26, 28, 31; vgl. ferner zur Viscosität VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 12; zur Viscosität und Oberflächenspannung: WEISSENBERGER, SCHUSTER, *M.* **45**, 421, 424. Spezifische Wärme bei 15—18°: 0,418 cal/g (H., BL.). $n_D^{16,4}$: 1,4622 (H., BL.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **23**, 589; *C.* **1927** II, 379. Lösungsvermögen für α- und β-Naphthol bei 20°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, *Z. ang. Ch.* **38**, 626. Fällende Wirkung auf Proteine: CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 724. Dampfdruck, Viscosität und Oberflächenspannung der binären Gemische mit Chloroform und Essigsäureäthylester bei 15°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, WOJNOFF, *M.* **46**, 4, 5, 8; mit Benzol bei 20°: W., SCH., *M.* **45**, 417, 420, 423, 441; mit Methanol bei 20°: W., SCH., HENKE, *M.* **46**, 53, 54, 55. Adsorption von Jod aus Lösungen in 1-Methyl-cyclohexanol-(2) und in Gemischen mit Alkohol an Kohle bei 18°: W., BAUMGARTEN, H., *M.* **46**, 679, 683. — Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäure bei 95°: CAUQUIL, *C. r.* **178**, 324; **181**, 114; *J. Chim. phys.* **23**, 587. Verhalten beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure auf 170°: LACOURT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 354; *C.* **1927** II, 923. Toxische Wirkung auf Protozoen und Bakterien: CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 720.

Ein rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanol-(2) unbekannter sterischer Zugehörigkeit erhielt AKAMATSU (*Bio. Z.* **142**, 188) bei der Einw. gärender Hefe auf 1-Methyl-cyclohexanon-(2). — Kp: 165—170°. D: 0,923. $[\alpha]_D$: +28,2° (unverdünnt).

Allyl-[2-methyl-cyclohexyl]-äther $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei der Einw. von Allylbromid auf die mit Hilfe von Natriumamid in Äther erhaltene Natriumverbindung des 1-Methyl-cyclohexanols-(2) (CORNUBERT, LE BIHAN, *Bl.* [4] **43**, 76). — Bewegliche, flüchtige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{15}: 69—70°.

[2-Methyl-cyclohexyl]-acetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. H 12; E I 9). D_{20}^{20}: 0,9405 (CAUQUIL, *J. Chim. phys.* **23**, 602). Oberflächenspannung bei 20°: 30,37 dyn/cm.

Adipinsäure-bis-[2-methyl-cyclohexylester] $C_{20}H_{34}O_4 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot O_2C\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff in eine warme Lösung von 1-Methyl-cyclohexanol-(2) und Adipinsäure und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsgemisches (Tetralin-Ges., D. R. P. 406013; *C.* **1925** I, 799; *Frdl.* **14**, 704). — Kp_{11}: 225—226°. — Findet unter der Bezeichnung Sipalin AOM Verwendung als Weichmachungsmittel für Nitrocellulose-Massen und als Lösungsmittel für Harze, Fette, Öle und Kautschuk (H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 242; TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 204; Tetralin-Ges.; SCHRAUTH, *Farben-Ztg.* **34** [1929], 2018).

β-Methyl-adipinsäure-bis-[2-methyl-cyclohexylester] $C_{21}H_{36}O_4 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Findet unter der Bezeichnung Sipalin MOM Verwendung als Weichmachungsmittel für Nitrocellulose-Massen und als Lösungsmittel für Harze, Fette, Öle und Kautschuk (H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 242; TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 205; SCHRAUTH, *Farben-Ztg.* **34** [1929], 2018).

Allophansäure-[2-methyl-cyclohexylester], [2-Methyl-cyclohexyl]-allophanat $C_9H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Leiten von Cyansäure in 2-Methyl-cyclohexanol-(1) unter Kühlung (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 189). — F: 177° (korr.). Bei 18° lösen 100 cm³ Alkohol 0,735 g, 100 cm³ Äther 0,960 g. — Liefert beim Erhitzen auf 210° 2-Methyl-cyclohexanol-(1) und Cyanursäure.

4. ***1-Methyl-cyclohexanol-(3), Hexahydro-m-kresol*** $C_7H_{14}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH(CH_3)$ (vgl. H 12; E I 9). Existiert in einer cis- und einer trans-Form (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2065; GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **198** [1934], 663). Gemische der beiden Stereoisomeren entstehen: In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von 3-Brom-1-methyl-cyclohexan mit konzentrierter wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung oder mit Natriumacetat, Calciumcarbonat und Kupferacetat in verd. Alkohol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3097). Die Trennung des Isomeren-Gemisches wurde durch Überführung in die Allophanate, 4-Nitrobenzoate, 3.5-Dinitro-benzoate, p-Toluolsulfonate oder Phenylurethane bewirkt (LACOURT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 356; *C.* **1927** II, 923; SKITA, *A.* **431**, 28; KÖTZ, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **110**, 110; v. AUWERS, *Sber. Ges. Marburg* **62**, 132; *C.* **1927** II, 1562; GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2062; SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2889; GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **198** [1934], 664). Trennung der Isomeren durch Destillation des azeotropen Gemisches mit Phenetol: L.

a) ***Linksdrehende cis-Form, l-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(3)*** $C_7H_{14}O$ = $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot OH$ (H 12; E I 9). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von linksdrehendem trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3)-p-toluolsulfonat mit Kaliumacetat in Alkohol und Verseifung des entstandenen Acetats mit alkoh. Natronlauge (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2068). — Kp_{16}: 67—68° (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **198** [1934], 664). D^{16}: 0,9274 (G., C.); D_4^t zwischen 16,5° (0,9245) und 119° (0,8389): G., H., K. Viscosität bei 16°: 0,2652 g/cm sec (G., C.). n_D^{16}: 1,4590 (G., C.). $\alpha_D^{16,5}$: —3,37° (l = 0,5 dm; unverdünnt) (G., H., K.). $[\alpha]_D^{16}$: —7,29° (unverdünnt) (G., C.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 16,5° und 119° für λ = 670,8 mμ bis 435,9 mμ: G., H., K. Rotationsdispersion bei 16° für λ = 589 mμ bis 436 mμ: G., C. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (G., H., K.).

Phenylurethan $C_{14}H_{19}O_2N$. F: 90° (G., C.).

Acetat $C_9H_{16}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von l-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(3) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2065). Bildung aus dem p-Toluolsulfonat des linksdrehenden trans-1-Methyl-cyclohexanols-(3) s. oben. — D_4^t zwischen 20° (0,9448) und 125° (0,8502): G., H., K. α_D^{20}: —4,51° (l = 0,5 dm; unverdünnt). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 20° und 125° für λ = 670,8 mμ bis 435,9 mμ: G., H., K.

b) ***Inaktive cis-Form, dl-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(3)*** $C_7H_{14}O$ = $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot OH$ (vgl. H 13; E I 9). *B.* Bei der Hydrierung von m-Kresol (SKITA, *A.* **431**, 28) oder von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (SK., FAUST, *B.* **64** [1931], 2889; vgl. v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 118; 131; *C.* **1927** II, 1562) bei Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig oder Eisessig-Salzsäure bei 70° unter 3 Atm. Überdruck sowie bei der Hydrierung von m-Kresol in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 559; *C.* **1926** I, 75). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von inakt. trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3)-p-toluolsulfonat mit Kaliumacetat und Verseifen des entstandenen Acetats mit alkoh. Natronlauge (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2068). — Isolierung aus Gemischen mit der trans-Form durch Destillation mit Phenetol: LACOURT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 355; *C.* **1927** II, 923. — Kp: 174,6—175° (SKITA, *A.* **431**, 28); Kp_{760}: 173—174° (korr.) (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2889). $D_4^{21,8}$: 0,9173 (SK., F.). D_4^{25}: 0,9091 (G., H., K.). Viscosität bei 25°: 0,197 g/cm sec (G., H., K.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1040,6 kcal/Mol (SKITA, FAUST in *Landolt-Börnst.* E III, 2899). $n_\alpha^{21,6}$: 1,4540; $n_D^{21,8}$: 1,4564 (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2890). n_D^{25}: 1,4554 (G., H., K.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 564; *C.* **1926** I, 75). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) auf dem Wasserbad entsteht 3-Jod-1-methyl-cyclohexan (SKITA, *A.* **431**, 28).

Phenylurethan $C_{14}H_{19}O_2N$. F: 87—88° (SK., F.).

Acetat $C_9H_{16}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ vgl. (H 14; E I 10). *B.* Beim Erwärmen von inaktivem cis-1-Methyl-cyclohexanol-(3) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2065). Über die Bildung aus inakt. trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3)-p-toluolsulfonat s. bei inakt. cis-1-Methyl-cyclohexanol-(3) (s. o.). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{20}: 78—79°. D_4^{25}: 0,9430. Viscosität bei 25°: 0,0195 g/cm sec. n_D^{25}: 1,4369.

c) ***Linksdrehende trans-Form, l-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3)*** $C_7H_{14}O$ = $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot OH$ (vgl. H 13; E I 9). *B.* Bei der Reduktion von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Natrium in Äther bei Gegenwart von etwas Wasser, neben anderen Produkten (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2065). Reinigung über das Strychninsalz des sauren Phthalats sowie über das 4-Nitro-benzoat: G., H., K. — Kp_{20}: 78° bis 79° (G., H., K.); Kp_{16}: 76—77° (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **198** [1934], 664). $D_4^{16,5}$: 0,9131

(G., H., K.); D^{16}: 0,9201 (G., C.). D_4^t zwischen 20° (0,9143) und 121° (0,8303): G., H., K. Viscosität bei 16°: 0,3774 g/cmsec (G., C.); bei 25°: 0,251 g/cmsec (G., H., K.). n_D^{16}: 1,4589 (G., C.). $[\alpha]_{546,1}^{16,5}$: —4,22°; α_D^{20}: —7,17° (l = 2 dm; unverdünnt) (G., H., K.). $[\alpha]_D^{16}$: —4,06° (G., C.). Rotationsdispersion der reinen Substanz bei 16°: G., C.; bei 20°: G., H., K. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (G., H., K.).

Phenylurethan $C_{14}H_{19}O_2N$. F: 117—117,5° (G., C.).

Acetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. H 13). *B.* Beim Erwärmen von l-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2065). — D_4^t zwischen 16° (0,9511) und 125° (0,8549): G., H., K., *Soc.* **1926**, 2071. α_D^{16}: —10,83° (l = 0,5 dm; unverdünnt). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 16° und 125° für λ = 670,8 mμ bis 435,9 mμ: G., H., K.

d) ***Inaktive trans-Form, dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3)*** $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot OH$ (vgl. H 13; E I 9). *B.* Bei der Hydrierung von m-Kresol in Gegenwart von kolloidem Platin in neutraler Lösung bei Zimmertemperatur unter 3 Atm. Überdruck (SKITA, *A.* **431**, 28; v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 118, 131; *C.* **1927** II, 1562) oder in Gegenwart von aktivem Nickel bei 160—170° unter 25 Atm. Druck (BROCHET, *Bl.* [4] **31**, 1279; vgl. a. GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2058, 2060; EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 560; *C.* **1926** I, 75; v. AU.). Bei der Reduktion von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Natrium in feuchtem Äther (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2890). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von inakt. cis-1-Methyl-cyclohexanol-(3)-p-toluolsulfonat mit Kaliumacetat in Alkohol und Verseifen des entstandenen Acetats mit alkoh. Natronlauge (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2069). Neben trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2) bzw. trans-1-Methyl-cyclohexanol-(4) bei der Hydrierung von 2.3-Oxido-1-methyl-cyclohexan bzw. 3.4-Oxido-1-methyl-cyclohexan bei Gegenwart von Palladiumschwarz in Eisessig (KÖTZ, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **110**, 109, 110). Isolierung aus Gemischen mit der cis-Form durch Destillation mit Phenetol: LACOURT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 355; *C.* **1927** II, 923. — Viscose, süßlich riechende Flüssigkeit. Kp_{762}: 174—175° (korr.) (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2890); Kp_{20}: 77—78° (G., H., K.). $D_4^{20,0}$: 0,9145 (SK., F.); D_4^{25}: 0,9104 (G., H., K.). Viscosität bei 25°: 0,251 g/cmsec (G., H., K.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1035,4 kcal/Mol (SKITA, FAUST in *Landolt-Börnst.* E III, 2899). $n_\alpha^{20,0}$: 1,4528; $n_D^{20,0}$: 1,4550 (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2890). n_D^{25}: 1,4530 (G., H., K.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 564; *C.* **1926** I, 75). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) auf dem Wasserbad 3-Jod-1-methyl-cyclohexan (SKITA, *A.* **431**, 28). Verhalten beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure auf 170°: LACOURT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 354; *C.* **1927** II, 923.

Phenylurethan $C_{14}H_{19}O_2N$. F: 93—94° (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2890).

Acetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. H 13, 14; E I 10). *B.* Beim Erwärmen von dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2065). Bildung aus inakt. cis-1-Methyl-cyclohexanol-(3)-p-toluolsulfonat s. o. bei inakt. trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{20}: 81—82°. D_4^{25}: 0,9454. Viscosität bei 25°: 0,0174 g/cmsec (G., H., K.). n_D^{25}: 1,4313.

e) ***Präparate von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.*** Kp_{745}: 171,8° bis 172,3° (VAN WOERDEN, *R.* **45**, 137); Kp_{16}: 76,0° (HERZ, BLOCH, *Ph. Ch.* **110**, 24). Dampfdruck bei 20°: 0,28 mm (WEISSENBERGER, SCHUSTER, *M.* **45**, 419). Dichte, Viscosität und Oberflächenspannung bei 20°: CAUQUIL, *J. Chim. phys.* **23**, 598; bei verschiedenen Temperaturen: HERZ, BLOCH, *Ph. Ch.* **110**, 27, 29, 31; vgl. ferner zur Viscosität: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 12; zur Viscosität und Oberflächenspannung: WEISSENBERGER, SCHUSTER, *M.* **45**, 421, 424. Spezifische Wärme bei 15—18°: 0,422 cal/g (H., BL.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 9096,9 cal/g (SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1096). $n_D^{16,8}$: 1,4607 (H., BL.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **23**, 589; *C.* **1927** II, 379. Dampfdruck, Viscosität und Oberflächenspannung der binären Gemische mit Chloroform und Essigsäureäthylester bei 15°: W., SCH., WOJNOFF, *M.* **46**, 4, 5, 8; mit Benzol bei 20°: W., SCH., *M.* **45**, 417, 421, 423, 442; mit Methanol bei 20°: W., SCH., HENKE, *M.* **46**, 53, 54, 55. Adsorption von Jod aus Lösungen in 1-Methyl-cyclohexanol-(3) und in Gemischen mit Alkohol an Kohle bei 18°: W., B., HENKE, *M.* **46**, 679, 683. Absorption von gasförmigem Schwefeldioxyd: W., HADWIGER, *Z. ang. Ch.* **40**, 735. Lösungsvermögen für α- und β-Naphthol bei 20°: W., SCH., *Z. ang. Ch.* **38**. 626. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° 3-Chlor-1-methyl-cyclohexan und andere Produkte (VAN WOERDEN, *R.* **45**, 137). Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäure bei 95°: CAUQUIL,

J. Chim. phys. **23**, 587; *C. r.* **178**, 1538; **181**, 114. Liefert beim Erhitzen mit Benzylalkohol in Gegenwart von verd. Schwefelsäure [3-Methyl-cyclohexyl]-benzyl-äther (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **183**, 832). — Bactericide Wirkung: CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 720.

Methyl-[3-methyl-cyclohexyl]-äther $C_8H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Hydrierung von m-Kresol-methyläther in Gegenwart von Nickel (SABATIER, SENDERENS, *Bl.* [3] **33** [1905], 617). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 154°.

3-Methyl-cyclohexylacetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. H 14; E I 10). *B.* Durch Umsetzung von 1-Methyl-cyclohexanol-(3) mit Methylmagnesiumjodid in absol. Äther und Kochen des Reaktionsgemisches mit Äthylacetat (STADNIKOW, *B.* **57**, 1). — Kp_{764}: 187—188° (ST.). D_{20}^{20}: 0,9383 (CAUQUIL, *J. Chim. phys.* **23**, 602). Oberflächenspannung bei 20°: 30,41 dyn/cm (C.).

Schwefelsäure-mono-[3-methyl-cyclohexylester], Mono-[3-methyl-cyclohexyl]-sulfat $C_7H_{14}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf 1-Methyl-cyclohexanol-(3) bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* **161**, 497, 503). — Das Kaliumsalz wird durch die in der Takadiastase vorkommende Sulfatase nicht angegriffen. — Kaliumsalz. Blättchen (aus Wasser).

1-Trifluormethyl-cyclohexanol-(3) $C_7H_{11}OF_3 = H_2C{<}{\substack{CH(OH) \cdot CH_2\\ CH_2 \text{——} CH_2}}{>}CH \cdot CF_3$. *B.* Neben Trifluormethyl-cyclohexan bei der Hydrierung von ω.ω.ω-Trifluor-m-kresol in Gegenwart von Platinschwarz (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **9**, 346; *C.* **1924** I, 419). Reinigung über das Benzoat. — Zähe Flüssigkeit. Erstarrt nicht in flüssiger Luft. Kp_{765}: 182,7°. D^0: 1,2798; D^{17}: 1,2611. Schwer löslich in Wasser. Löst beträchtliche Mengen Calciumchlorid ohne Bildung einer Additionsverbindung. — Liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 1-Trifluormethyl-cyclohexanon-(3). Oxydation mit Salpetersäure: SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **9**, 357; *C.* **1924** I, 419. Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd 1-Trifluormethyl-cyclohexen-(2 oder 3).

Acetat $C_9H_{13}O_2F_3 = CF_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 192,5—194° (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **9**, 356; *C.* **1924** I, 419).

4-Chlor-1-methyl-cyclohexanol-(3) $C_7H_{13}OCl = ClHC{<}{\substack{CH(OH) \cdot CH_2\\ CH_2 \text{——} CH_2}}{>}CH \cdot CH_3$ (H 14). Gemische stereoisomerer 4-Chlor-1-methyl-cyclohexanole-(3) entstehen bei der Einw. von unterchloriger Säure auf 1-Methyl-cyclohexen-(3) (GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **178**, 1184, 1374; *Bl.* [4] **37**, 1638; **39**, 83; KÖTZ, MERKEL, *J. pr.* [2] **113**, 51, 59; GO., MOUSSERON, GRANGER, *C. r.* **198** [1934], 481). Entsteht neben wenig 3-Chlor-1-methyl-cyclohexanol-(4) bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf 3.4-Oxido-1-methyl-cyclohexan in Äther bei —6° (KÖTZ, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **110**, 111). — Über Produkte, die bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid entstehen und denen die Konstitution von stereoisomeren 1.4-Dimethyl-cyclohexanolen-(2) zugeschrieben wird, s. S. 30. Bei der Umsetzung mit Isopropylmagnesiumbromid entstehen Gemische stereoisomerer Menthole (BEDOS, *C. r.* **181**, 118; *Bl.* [4] **39**, 675; vgl. ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2302 Anm. 13; READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* **1927**, 1276).

1-Methyl-cyclohexanthiol-(3), 3-Methyl-cyclohexylmercaptan, Hexahydro-thio-m-kresol $C_7H_{14}S = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot SH$ (H 13; E I 10). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 3-Brom-1-methyl-cyclohexan mit Kaliumhydrosulfid in siedendem Alkohol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3099).

Äthyl-[3-methyl-cyclohexyl]-sulfid $C_9H_{18}S = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 3-Brom-1-methyl-cyclohexan und Natriumäthylmercaptid in siedendem Isoamylalkohol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3099). — Öl.

Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-sulfid, 3.3′-Dimethyl-dicyclohexylsulfid $C_{14}H_{26}S = (CH_3 \cdot C_6H_{10})_2S$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 3-Brom-1-methyl-cyclohexan und Kaliumsulfid in siedendem Alkohol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3099). — Kp_{11}: 165—168°.

5. ***1-Methyl-cyclohexanol-(4), Hexahydro-p-kresol*** $C_7H_{14}O = HO \cdot CH{<}{\substack{CH_2 \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH_2}}{>}CH \cdot CH_3$ (H 14; E I 10). Existiert in einer cis- und einer trans-Form; die Trennung der Isomeren-Gemische wurde durch Überführung in die 4-Nitro-benzoate, 3.5-Dinitro-benzoate, p-Toluolsulfonate, sauren Phthalate oder Phenylurethane bewirkt (SKITA, *A.* **431**, 26; KÖTZ, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **110**, 110; v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 134; *C.* **1927** II, 1562; GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2062; SK., FAUST, *B.* **64** [1931], 2880, 2891).

a) ***cis-1-Methyl-cyclohexanol-(4)*** $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot OH$. *B.* Die cis-Form entsteht in überwiegender Menge bei der Hydrierung von p-Kresol (SKITA, *A.* **431**, 3, 26; vgl. v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 133; *C.* **1927** II, 1562; GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2061) oder von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (SK., FAUST, *B.* **64** [1931], 2890) bei Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig oder Eisessig-Salzsäure bei 70° unter 3 Atm. Überdruck. Entsteht auch bei der Hydrierung von p-Kresol in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 561; *C.* **1926** I, 75). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von trans-1-Methyl-cyclohexanol-(4)-p-toluolsulfonat mit Kaliumacetat in Alkohol und Verseifen des entstandenen Acetats mit alkoh. Natronlauge (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2068). — Kp_{760}: 173—174° (korr.) (SK., F.). $D_4^{21,5}$: 0,9129 (SK., F.); D_4^{25}: 0,9180 (G., H., K.). Viscosität bei 25°: 0,247 g/cmsec (G., H., K.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1036,2 kcal/Mol (SKITA, FAUST in *Landolt-Börnst* E III, 2899). $n_\alpha^{21,5}$: 1,4520; $n_D^{21,5}$: 1,4543 (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2891). n_D^{25}: 1,4584 (G., H., K.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (EISENLOHR).

Phenylurethan $C_{14}H_{19}O_2N$. F: 118—119° (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2891).

Acetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. H 14; E I 10). *B.* Beim Erwärmen von inakt. cis-1-Methyl-cyclohexanol-(4) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2065). Über die Bildung aus trans-1-Methyl-cyclohexanol-(4)-p-toluolsulfonat s. o. bei cis-1-Methyl-cyclohexanol-(4). — Bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 78—79°. D_4^{25}: 0,9337. Viscosität bei 25°: 0,0196 g/cmsec. n_D^{25}: 1,4365.

b) ***trans-1-Methyl-cyclohexanol-(4)*** $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot OH$. *B.* Bei der Hydrierung von p-Kresol in Gegenwart von aktivem Nickel bei 160—170° unter 25 Atm. Druck (BROCHET, *Bl.* [4] **31**, 1279; vgl. a. EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 562; *C.* **1926** I, 75; v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 133; *C.* **1927** II, 1562; GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2061; BÖESEKEN, FELIX, *B.* **62**, 1314) oder in Gegenwart von kolloidem Platin in neutraler Lösung bei Zimmertemperatur unter 3 Atm. Überdruck (SKITA, *A.* **431**, 26; vgl. v. AU.). Bei der Reduktion von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit Natrium in feuchtem Äther (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2891). Beim Behandeln von 4.4'-Dioxy-diphenylmethan mit Wasserstoff in Gegenwart eines Kupfer-, Kobalt- und manganhaltigen Nickelkatalysators unter Druck bei etwa 170°, neben Cyclohexanol (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D. R. P. 492579; *Frdl.* **16**, 2883). Neben trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3) bei der Hydrierung von 3.4-Oxido-1-methyl-cyclohexan bei Gegenwart von Palladiumschwarz in Eisessig (KÖTZ, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **110**, 110). — Kp: 172—173° (korr.) (v. AUWERS, KOLLIGS, *B.* **55**, 45); Kp_{745}: 173—174,5° (SK., F.). $D_4^{16,3}$: 0,9192; D_4^{20}: 0,916 (v. AU., KO.); $D_4^{20,7}$: 0,9118 (SK., F.); D_4^{25}: 0,9080 (G., H., K.). Viscosität bei 25°: 0,385 g/cmsec (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2066). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1031,3 kcal/Mol (SKITA, FAUST in *Landolt-Börnst.* E III, 2899). $n_\alpha^{16,3}$: 1,4574; $n_D^{16,3}$: 1,4596; $n_\beta^{16,3}$: 1,4656; $n_\gamma^{16,3}$: 1,4703 (v. AU., KO.). $n_\alpha^{20,7}$: 1,4509; $n_D^{20,7}$: 1,4531 (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2891). n_D^{25}: 1,4544 (G., H., K.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 565; *C.* **1926** I, 75). Verhalten beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure auf 170°: LACOURT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 354; *C.* **1927** II, 923.

Phenylurethan $C_{14}H_{19}O_2N$. F: 124—125° (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2891).

4-Methyl-cyclohexylacetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. H 14; E I 10). *B.* Beim Erwärmen von trans-1-Methyl-cyclohexanol-(4) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2065). — Bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 78—80°. D_4^{25}: 0,9380. n_D^{25}: 1,4373. Viscosität bei 25°: 0,0217 g/cmsec.

c) ***1-Methyl-cyclohexanole-(4) von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.*** Kp_{15}: 76,7° (HERZ, BLOCH, *Ph. Ch.* **110**, 24). Dampfdruck bei 20°: 0,36 mm (WEISSENBERGER, SCHUSTER, *M.* **45**, 419). Dichte, Viscosität und Oberflächenspannung bei 20°: CAUQUIL, *J. Chim. phys.* **23**, 598; bei verschiedenen Temperaturen: HERZ, BLOCH, *Ph. Ch.* **110**, 27, 29, 31; vgl. ferner zur Viscosität VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 12; zur Viscosität und Oberflächenspannung: WEISSENBERGER, SCHUSTER, *M.* **45**, 421, 424. Spezifische Wärme bei 15—18°: 0,423 cal/g (H., BL.). $n_D^{15,4}$: 1,4592 (H., BL.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **23**, 589; *C.* **1927** II, 379. Dampfdruck, Viscosität und Oberflächenspannung der binären Gemische mit Chloroform und Essigsäureäthylester bei 15°: W., SCH., WOJNOFF, *M.* **46**, 4, 5, 8; mit Benzol bei 20°: W., SCH., *M.* **45**, 417, 421, 423, 442; mit Methanol bei 20°: W., SCH., HENKE, *M.* **46**, 53, 54, 55. Adsorption von Jod aus Lösungen in 1-Methyl-cyclohexanol-(4) und 1-Methyl-cyclohexanol-(4) + Alkohol an Kohle bei 18°: W., BAUMGARTEN, H., *M.* **46**, 679, 684. Lösungsvermögen für α- und β-Naphthol bei 20°: W., SCH., *Z. ang. Ch.* **38**, 626. Fällende Wirkung auf Proteine: CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 724. — Liefert bei der Oxydation

mit ca. 50%iger Salpetersäure in Gegenwart von Ammoniumvanadat, Molybdänoxyd oder Quecksilbersulfat bei 50—60° oder mit Luft in Gegenwart von Vanadinsäure bei 300—400° dl-β-Methyl-adipinsäure (Deutsche Hydrierwerke A.-G., D. R. P. 473960; *Frdl.* **16**, 265). Beim Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanol-(4) mit Benzylalkohol in Gegenwart von verd. Schwefelsäure entsteht [4-Methyl-cyclohexyl]-benzyl-äther (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **183**, 832). Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäure bei 95°: CAUQUIL, *C. r.* **178**, 1538; **181**, 114; *J. Chim. phys.* **23**, 588. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° im Rohr 4-Chlor-1-methyl-cyclohexan und andere Produkte (VAN WOERDEN, *R.* **45**, 136). Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid 4-Chlor-1-methyl-cyclohexan und 1-Methyl-cyclohexen-(3) (ZELINSKY, *B.* **57**, 2057). Liefert bei der Destillation mit krystallisierter Phosphorsäure ein Methylcyclohexen (E II **5**, 44) (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 568). Bactericide Wirkung: CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 720.

Methyl-[4-methyl-cyclohexyl]-äther $C_8H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Hydrierung von p-Kresol-methyläther in Gegenwart von Nickel (SABATIER, SENDERENS, *Bl.* [3] **33** [1905], 617). Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf die mit Hilfe von Natriumamid in Äther erhaltene Natriumverbindung des 1-Methyl-cyclohexanols-(4) (CORNUBERT, LE BIHAN, *Bl.* [4] **43**, 76). — Bewegliche, flüchtige Flüssigkeit von angenehmem pfefferminzartigem Geruch. Kp: 149—151° (korr.) (C., LE B.), 155° (SA., SE.). $D^{20,5}$: 0,8612; $n_D^{20,5}$: 1,4321 (C., LE B.).

Allyl-[4-methyl-cyclohexyl]-äther $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Bei der Einw. von Allylbromid auf die mit Natriumamid in Äther erhaltene Natriumverbindung des 1-Methyl-cyclohexanols-(4) (CORNUBERT, LE BIHAN, *Bl.* [4] **43**, 77). — Bewegliche, flüchtige Flüssigkeit von angenehmem, anisartigem Geruch. Kp_{18}: 70°.

4-Methyl-cyclohexylacetat $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. H 14; E I 10). D_{20}^{20}: 0,9349 (CAUQUIL, *J. Chim. phys.* **23**, 602). Oberflächenspannung bei 20°: 29,21 dyn/cm.

[4-Methyl-cyclohexyl]-äthylxanthogenat, [4-Methyl-cyclohexyl]-xanthogensäure-äthylester, Dithiokohlensäure-S-äthylester-O-[4-methyl-cyclohexylester] $C_{10}H_{18}OS_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen der Natriumverbindung des 1-Methyl-cyclohexanols-(4) mit Schwefelkohlenstoff in Äther auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsgemisches mit Diäthylsulfat (NAMETKIN, BRJUSSOWA, *B.* **56**, 1808; Ж. **55**, 77). — Schwere, gelbe Flüssigkeit. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. — Liefert beim Erhitzen auf 175—200° 1-Methyl-cyclohexen-(3).

3-Chlor-1-methyl-cyclohexanol-(4) $C_7H_{13}OCl = HO \cdot HC{<}{CHCl \cdot CH_2 \atop CH_2-CH_2}{>}CH \cdot CH_3$. *B.* Neben überwiegenden Mengen von 4-Chlor-1-methyl-cyclohexanol-(3) vom Kp_{15}: 93—97° bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf 3.4-Oxido-1-methyl-cyclohexan in Äther bei —6° (KÖTZ, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **110**, 111).

6. ***Oxymethyl-cyclohexan, Cyclohexylcarbinol, Hexahydrobenzylalkohol*** $C_7H_{14}O = H_2C{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 14; E I 11). *B.* Bei der katalytischen Hydrierung von Benzylalkohol (LANDRIEU, BAYLOCQ, JOHNSON, *Bl.* [4] **45**, 49). Zur Darstellung aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Formaldehyd in Äther vgl. HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2388; MARVEL, BLOMQUIST, VAUGHN, *Am. Soc.* **50**, 2812. — Kp_{23}: 91—92° (L., B., J.); Kp_{23}: 88—89° (H., A.). Kp_{14}: 83° (VENUS-DANILOWA, *B.* **61**, 1962; Ж. **61**, 65). D^{20}: 0,9360 (L., B., J.); D_4^{25}: 0,9215 (H., A.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1046,6 kcal/Mol (L., B., J.), 1046,8 kcal/Mol (SUBOW; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1096). n_D^{20}: 1,4654 (L., B., J.); n_D^{25}: 1,4640 (H., A.).

[β-Diäthylamino-äthyl]-carbamidsäure-hexahydrobenzylester $C_{14}H_{28}O_2N_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten wäßrigen Lösung von N.N-Diäthyl-äthylendiamin mit nicht näher beschriebenem Chlorameisensäure-hexahydrobenzylester (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 409780; *C.* **1925** I, 1804; *Frdl.* **15**, 1503). — Zähes helles Öl. $Kp_{0,05}$: 150°. — Hydrochlorid. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Toluol und Ligroin.

7. ***1-Äthyl-cyclopentanol-(1)*** $C_7H_{14}O = {H_2C-CH_2 \atop H_2C-CH_2}{>}C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (H 15). Kp_{760}: 154,5—155,2° (CHAVANNE, BECKER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 592; *C.* **1928** I, 1169); Kp_{20}: 65—67° (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 541; *C.* **1926** I, 75). D_4^{15}: 0,9225 (CH., B.). $n_\alpha^{11,5}$: 1,4556; $n_D^{11,4}$: 1,4578; $n_\beta^{11,5}$: 1,4633; $n_\gamma^{11,5}$: 1,4679; $n_\alpha^{18,9}$: 1,4524; $n_D^{18,9}$: 1,4545; $n_\beta^{18,9}$: 1,4601; $n_\gamma^{18,9}$: 1,4646 (CH., B.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in absol. Äther (E.), beim Leiten über Aluminiumoxyd bei 300°, beim Erhitzen mit bei 100° getrocknetem Aluminium-

sulfat auf 120—130° oder beim Erhitzen in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure auf 130—140° (CHAVANNE, BECKER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 593; *C.* **1928** I, 1169) 1-Äthyl-cyclopenten-(1).

Allophanat $C_9H_{16}O_3N_2$ = $H_2C—CH_2$ / $H_2C—CH_2$ >$C(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 169° (CHAVANNE, BECKER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 593; *C.* **1928** I, 1169).

8. ***[α-Oxy-äthyl]-cyclopentan, Methylcyclopentylcarbinol*** $C_7H_{14}O$ = $H_2C\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ >$CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Methylmagnesiumjodid auf Cyclohexenoxyd in Äther (GODCHOT, BEDOS, *Bl.* [4] **37**, 1455; G., B., CAUQUIL, *Bl.* [4] **43**, 521; vgl. B., *C. r.* **189**, 257). Neben trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2) bei der Umsetzung von trans-2-Chlor-cyclohexanol-(1) (S. 12) mit 2 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther (GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **174**, 463; *Bl.* [4] **37**, 1458; G., B., CAUQUIL, *Bl.* [4] **43**, 521; vgl. BEDOS, *C. r.* **189**, 257; BARTLETT, BERRY, *Am. Soc.* **56** [1934], 2683). Bei der Einw. von Cyclopentylmagnesiumbromid auf Acetaldehyd in Äther (G., B., C.). — Kp_{760}: 166,5° (korr.); D_{4}^{25}: 0,9187; n_D^{25}: 1,4544 (G., B.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig Methyl-cyclopentyl-keton (G., B.; G., B., C.).

Phenylurethan $C_{14}H_{19}O_2N$. F: 71° (G., B.; G., B. C.).

9. ***[β-Oxy-äthyl]-cyclopentan, β-Cyclopentyl-äthylalkohol*** $C_7H_{14}O$ = $H_2C\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ >$CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Umsetzung von Cyclopentylmagnesiumbromid mit Äthylenoxyd in siedendem Äther (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1505). — Kp_{24}: 96,5—97° D_4^{20}: 0,9180. n_D^{20}: 1,4577.

10. ***1.2-Dimethyl-cyclopentanol-(1)*** $C_7H_{14}O$ = $H_2C\cdot CH(CH_3)$ / $H_2C——CH_2$ >$C(CH_3)\cdot OH$ (Gemisch von cis- und trans-Form). *B.* Bei der Umsetzung von 1-Methyl-cyclopentanon-(2) mit Methylmagnesiumhalogenid (VAN RYSSELBERGHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 177; *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 316; *C.* **1926** II, 1846). Bei der Einw. von überschüssigem Methylmagnesiumjod auf 1.2-Oxido-1-methyl-cyclopentan (CHAVANNE, DE VOGEL, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 147; *C.* **1928** II, 37). — Viscose Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch. Erstarrt in Kältemischung teilweise zu Nadeln. Kp_{760}: 145—151°; Kp_{16}: 54—60,8°. — Liefert beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure ein Gemisch von 1.2-Dimethyl-cyclopenten-(1) und 1.2-Dimethyl-cyclopenten-(2) (VAN R.).

11. ***1.3-Dimethyl-cyclopentanol-(1)*** $C_7H_{14}O$ = $CH_3\cdot HC\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ >$C(CH_3)\cdot OH$ (H 15; E I 11). Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Kp_{766}: 144,2—144,6°; Kp_{12}: 51,5—52° (CHAVANNE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 109; *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 287; *C.* **1926** II, 1845); Kp_{20}: 70° (ZELINSKY, RJACHINA, *B.* **57**, 1931). $D_4^{14,65}$: 0,8941; $D_4^{19,4}$: 0,8899 (CH.). $n_\alpha^{15,85}$: 1,4421; $n_D^{15,8}$: 1,4444; $n_\beta^{15,85}$: 1,4498 (CH.). — Gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in der Kälte 1-Chlor-1.3-dimethyl-cyclopentan (Z., R.). Liefert beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure ein Gemisch von 1.3-Dimethyl-cyclopenten-(1) und überwiegenden Mengen 1.3-Dimethyl-cyclopenten-(3) (CH.).

12. ***1.3-Dimethyl-cyclopentanol-(2)*** $C_7H_{14}O$ = $H_2C—CH(CH_3)$ / $H_2C—CH(CH_3)$ >$CH\cdot OH$ (H 15). Inaktive Form. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 9027,0 cal/g (SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1096).

13. ***[2-Oxy-butyl-(2)]-cyclopropan, 2-Cyclopropyl-butanol-(2), Methyl-äthyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_7H_{14}O$ = H_2C / H_2C >$CH\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$ (H 16). Kp_{762}: 143,4—143,8° (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 155; *C.* **1927** I, 2983). D_4^{20}: 0,8857; n_α^{20}: 1,4391; n_D^{20}: 1,4416; n_β^{20}: 1,4470; n_γ^{20}: 1,4515 (B.). — Gibt beim Destillieren mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure 2-Cyclopropyl-buten-(2) und 2-Cyclopropyl-buten-(1) (VAN KEERSBILCK, *Bl. Soc. chim. Belg.* **38**, 210; *C.* **1929** II, 2036). [HILLGER]

5. Oxy-Verbindungen $C_8H_{16}O$.

1. ***Cyclooctanol*** $C_8H_{16}O$ = $H_2C<^{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion einer äther. Lösung von Cyclooctanon mit Natrium und gesättigter Natriumdicarbonat-Lösung (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **185**, 1203; RUZICKA, BOEKENOOGEN,

Helv. **14** [1931], 1319). — F: 14—15°; Kp_{22}: 106—108° (G., C.). D^{17}: 0,9663; n_D^{17}: 1,4844 (G., C.). — Gibt beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid Cycloocten und geringe Mengen anderer Produkte (G., C.). — Phenylurethan. F: 62° (G., C.).

2. ***1-Methyl-cycloheptanol-(1)*** $C_8H_{16}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} > C(OH)\cdot CH_3$ (H 16; E I 12). *B.* Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther auf 1.2-Oxido-cycloheptan (Godchot, Bedos, *C. r.* **184**, 210). — Kp_{30}: 82—83°; Kp: 183—184° (unter teilweiser Abspaltung von Wasser) (G., B.).

3. ***Oxymethyl-cycloheptan, Cycloheptylcarbinol*** $C_8H_{16}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von Paraformaldehyd auf Cycloheptylmagnesiumbromid (v. Braun, Kühn, Siddiqui, *B.* **59**, 1088) oder Cycloheptylmagnesiumjodid (Rosanow, Ж. **61**, 2315; *C.* **1930** II, 229). — Kp_{48}: 204—206° (R.). D_4^{20}: 0,9315; n_D^{20}: 1,4685 (R.). — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure Methylencycloheptan (R.). Gibt beim Leiten der Dämpfe über Thoriumoxyd bei 250° hauptsächlich Cycloocten und geringe Mengen Methylencycloheptan (R). Beim Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad entsteht Cycloheptyl-methylbromid (v. B., K., S.).

4. ***1-Äthyl-cyclohexanol-(1)*** $C_8H_{16}O = H_2C < \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} > C(C_2H_5)\cdot OH$ (H 16). Kp_{20}: 75—76° (Eisenlohr, *Fortschr. Ch., Phys.* **18**, [1924/1926], 545 Anm. 5). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in absol. Äther und nachfolgendem Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure 1-Äthyl-cyclohexen-(1).

5. ***1-Äthyl-cyclohexanol-(2)*** $C_8H_{16}O = H_2C < \begin{matrix} CH_2\cdot CH(OH) \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{matrix} > CH\cdot C_2H_5$.

a) cis-1-Äthyl-cyclohexanol-(2). *B.* Bei der Reduktion von 1-Äthyl-cyclohexanon-(2) mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig-Salzsäure (Vavon, Mitchovitch, *Bl.* [4] **45**, 967). Reinigung über das 3.5-Dinitro-benzoat. — Kp_{12}: 74°. D_4^{20}: 0,9274. n_D^{20}: 1,4655. — Lagert sich beim Erhitzen mit Natrium in Wasserstoffatmosphäre auf 170—180° in die trans-Form um. Während die Veresterung mit Essigsäure ohne Zusatz bei 100° mit etwa der gleichen Geschwindigkeit verläuft wie bei der trans-Form, verestert sich die cis-Form mit Essigsäure, die 2 Gew.-% Schwefelsäure enthält, bei 0° und 39° bedeutend langsamer als die trans-Form. Das saure Phthalat der cis-Form wird durch wäßrige oder wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° langsamer verseift als das Stereoisomere. — 3.5-Dinitro-benzoat. F: 99°. — Phenylurethan $C_{15}H_{21}O_2N$. F: 101,5°.

b) trans-1-Äthyl-cyclohexanol-(2). *B.* Durch Erhitzen von cis-1-Äthyl-cyclohexanol-(2) mit Natrium in Wasserstoff-Atmosphäre auf 170—180° (Vavon, Mitchovitch, *Bl.* [4] **45**, 968). Bei der Reduktion von 1-Äthyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium in siedendem Alkohol (V., M.). Reinigung über das 3.5-Dinitro-benzoat. — Kp_{12}: 79°. D_4^{20}: 0,9193. n_D^{20}: 1,4640. — Über die Veresterungs- und Verseifungsgeschwindigkeit s. bei der cis-Form. — 3.5-Dinitro-benzoat. F: 105°. — Phenylurethan $C_{15}H_{21}O_2N$. F: 82—83°.

Ein von Cauquil (*C. r.* **178**, 1539; **181**, 114; *J. Chim. phys.* **23**, 589, 598) als 1-Äthyl-cyclohexanol-(2) angesprochenes Präparat ist wahrscheinlich Äthyl-cyclopentyl-carbinol (s. dort S. 31) gewesen (Bartlett, Berry, *Am. Soc.* **56** [1934], 2685).

6. ***1-Äthyl-cyclohexanol-(3)*** $C_8H_{16}O = H_2C < \begin{matrix} CH(OH)\cdot CH_2 \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{matrix} > CH\cdot C_2H_5$.

Isoamyl-[3-äthyl-cyclohexyl]-äther $C_{13}H_{26}O = C_5H_{11}\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 3 (oder 5)-Isoamyloxy-1-[β-oxy-äthyl]-cyclohexen-(1) bei Gegenwart von Platin oder Palladium in Methanol (v. Braun, Haensel, Zobel, *A.* **462**, 293). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{12}: 110—120°.

3-Isoamyloxy-1-[β-brom-äthyl]-cyclohexan $C_{13}H_{25}OBr = C_5H_{11}\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentabromid auf 3-Isoamyloxy-1-[β-oxy-äthyl]-cyclohexan in Chloroform, anfangs unter Eiskühlung, zuletzt auf dem Wasserbad (v. Braun, Haensel, Zobel, *A.* **462**, 294). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{16}: etwa 155°.

7. ***1-Äthyl-cyclohexanol-(4)*** $C_8H_{16}O = HO\cdot HC < \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan in Gegenwart eines Kupfer, Kobalt und Mangan enthaltenden Nickelkatalysators unter Druck bei ca. 170° (Schering-Kahlbaum A.-G., D. R. P. 492579; *C.* **1930** I, 2968; *Frdl.* **16**, 2883) oder in Gegenwart von Nickel in Isoamylalkohol bei 230° (v. Braun, *A.* **472**, 78). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{12}: etwa 95° (v. B.).

8. ***[α-Oxy-äthyl]-cyclohexan, Methyl-cyclohexyl-carbinol, Hexahydro-α-phenäthylalkohol*** $C_8H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)\cdot OH$.

a) ***Rechtsdrehendes Methyl-cyclohexyl-carbinol*** $C_8H_{16}O = C_6H_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus dl-Methyl-cyclohexyl-carbinol über den sauren Phthalsäureester und dessen Brucinsalz (DOMLEO, KENYON, *Soc.* **1926**, 1842; LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 600). — Nach Menthol riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 82—83° (D., K., *Soc.* **1926**, 1844). D_4^t zwischen 19° (0,9262) und 127° (0,8335): D., K. $n_{670,8}^{25}$: 1,4608; n_D^{25}: 1,4635; $n_{546,1}^{25}$: 1,4654; $n_{435,8}^{25}$: 1,4739 (D., K.). $[\alpha]_D^{20}$: +5,7° (unverdünnt) (D., K.), +8,4° (Äther; c = 9) (L., M.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 22° und 119° für λ = 670,8 bis 435,8 mμ: D., K. — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform linksdrehendes [α-Chlor-äthyl]-cyclohexan (L., M.).

Acetat $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf rechtsdrehendes Methyl-cyclohexyl-carbinol (DOMLEO, KENYON, *Soc.* **1926**, 1842, 1844). — Bewegliche, nach Amylacetat riechende Flüssigkeit. Kp_{30}: 98°. D_4^t zwischen 17° (0,9500) und 128° (0,8550): D., K. $n_{670,8}^{25}$: 1,4404; n_D^{25}: 1,4433; $n_{546,1}^{25}$: 1,4448; $n_{435,8}^{25}$: 1,4524 (D., K.). $[\alpha]_D^{17}$: —3,1° (unverdünnt). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 18° und 128° für λ = 670,8—435,8 mμ. D., K.

b) ***Linksdrehendes Methyl-cyclohexyl-carbinol*** $C_8H_{16}O = C_6H_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus dl-Methyl-cyclohexyl-carbinol über den sauren Phthalsäureester und dessen Brucinsalz (DOMLEO, KENYON, *Soc.* **1926**, 1844). — Nach Menthol riechende Flüssigkeit. α_D^{21}: —2,6°; $\alpha_{546,1}^{21}$: —3,3°; $\alpha_{435,8}^{21}$: —5,6° (unverdünnt) (l = 5 cm).

c) ***Derivat eines opt.-akt. Methyl-cyclohexyl-carbinols*** $C_8H_{16}O$ ***von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

Linksdrehendes [α-Mercapto-äthyl]-cyclohexan $C_8H_{16}S = C_6H_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot SH$. *B.* Beim Kochen von rechtsdrehendem [α-Chlor-äthyl]-cyclohexan mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 602). — Reinheit fraglich. $[\alpha]_D^{20}$: —3,6° (Äther; c = 20). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat rechtsdrehende 1-Cyclohexyl-äthan-sulfonsäure-(1).

d) ***dl-Methyl-cyclohexyl-carbinol*** $C_8H_{16}O = C_6H_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot OH$ (H 17; E I 12). *B.* Aus 2-Chlor-cycloheptanol-(1) durch Einw. von 2 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther, Abdestillieren des Äthers, Erhitzen des ätherfreien Reaktionsgemisches auf 100° und Behandeln mit verd. Säure (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **186**, 376). Neben Äthylcyclohexan bei der Hydrierung von Acetophenon in Gegenwart von Platin in Eisessig (VAN WOERDEN, *R.* **45**, 140). — *Darst.* durch Umsetzen von Cyclohexylmagnesiumchlorid mit Acetaldehyd in Äther: VAN W., *R.* **45**, 135; DOMLEO, KENYON, *Soc.* **1926**, 1842. — Kp: 189,5° (korr.) (G., C.). D^{19}: 0,9278 (G., C.). Viscosität bei 25°: 0,264 g/cmsec (LEVENE, ROTHEN, *J. biol. Chem.* **81**, 364). n_D^{19}: 1,4661 (G., C.). — Liefert beim Oxydieren mit Chromschwefelsäure Methylcyclohexylketon (VAN W., *R.* **45**, 135). Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromwasserstoff in verd. Alkohol bei 79,7°: L., R., *J. biol. Chem.* **81**, 361.

[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-cyclohexan, Trichlormethyl-cyclohexyl-carbinol $C_8H_{13}OCl_3 = C_6H_{11}\cdot CH(CCl_3)\cdot OH$. *B.* Aus Chloral und Cyclohexylmagnesiumbromid, neben anderen Produkten (HÉBERT, *Bl.* [4] **27**, 50). — Zersetzt sich beim Sieden auch unter vermindertem Druck. Liefert bei der Behandlung mit verd. Alkalien Hexahydrobenzaldehyd und Cyclohexylglykolsäure.

9. ***[β-Oxy-äthyl]-cyclohexan, β-Cyclohexyl-äthylalkohol, Hexahydro-β-phenäthylalkohol*** $C_8H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 17; E I 12). *B.* Bei der Hydrierung von β-Phenäthylalkohol in Gegenwart von Nickel (ROSANOW, Ж. **61**, 2309; *C.* **1930** II, 229). Aus Cyclohexylessigsäureäthylester beim Kochen mit Natrium und Isoamylalkohol (DARZENS, *C. r.* **189**, 853). In sehr geringer Menge beim Erhitzen von Phenylessigsäureäthylester mit Natrium und Alkohol, neben anderen Produkten (D.). Durch Einw. von Äthylenoxyd auf Cyclohexylmagnesiumchlorid (SABETAY, MINTSOU, *Bl.* [4] **45**, 845) oder Cyclohexylmagnesiumbromid (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1091, 2388) erst in Äther, zuletzt in siedendem Benzol. Riecht nicht rosenartig, sondern ähnlich wie Cyclohexanol, etwas an Menthol erinnernd (S., M.; D., *C. r.* **189**, 854). Kp_{757}: 207—209° (R.); Kp_{15}: 97—99° (S., M.); Kp_{14}: 98—100° (D.); Kp_{10}: 98—101°; Kp_{8}: 87—89° (H., A., *Am. Soc.* **48**, 1091, 2389). D_4^{20}: 0,9165 (R.); D_{22}^{22}: 0,9148 (S., M.); D_4^{25}: 0,9183; D_{25}^{25}: 0,9165 (H., A., *Am. Soc.* **48**, 1091, 2389). n_D^{20}: 1,4635 (R.), 1,4670 (S., M.); n_D^{25}: 1,4636 bzw. 1,4698 (H., A.). — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure ein Produkt, das vielleicht Cyclohexyläthylen enthält (R.). Veränderungen bei der Destillation über Thoriumoxyd: R.

Semicarbazon des Brenztraubensäure-[β-cyclohexyl-äthylesters] $C_{12}H_{21}O_3N_3$ = $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 170—171° (DARZENS, C. r. **189**, 854).

10. ***1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(2)*** $C_8H_{16}O = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH(OH)}{CH_2\text{——}CH_2}>C(CH_3)_2$ (E I 12). Diese Konstitution kommt auch der E I 13 von HALLER (C. r. **157**, 180) als 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(2) angesehenen Verbindung zu (HALLER, CORNUBERT, C. r. **170**, 700; *Bl.* [4] **41**, 368).

11. ***1.2-Dimethyl-cyclohexanol-(1)*** $C_8H_{16}O = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\text{——}CH_2}>C(CH_3)\cdot OH$ (H 17; E I 13). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1195,8 kcal/Mol (ROTH, v. AUWERS in *Landolt-Börnst.* H 1595). — Bei 4-stdg. Erwärmen mit dem gleichen Volumen 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht fast ausschließlich 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1) (NAMETKIN, DELEKTORSKAJA, Ж. **55**, 517; *B.* **57**, 854; vgl. a. LEBEDEW, PLATONOW, Ж. **61**, 2153; *Soc.* **1930**, 325).

12. ***1-Methyl-2-oxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-cyclohexylcarbinol, Hexahydro-o-tolylcarbinol*** $C_8H_{16}O = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\text{——}CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot OH$.

a) cis-2-Methyl-cyclohexylcarbinol. *B.* Bei der Reduktion des Äthylesters der Hexahydro-o-toluylsäure mit Natrium in siedendem Alkohol (SKITA, *A.* **431**, 9, 20). — Flüssigkeit. Kp: 188—189°. D_4^{20}: 0,9342. n_D^{20}: 1,4721. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Essigsäure cis-2-Methyl-hexahydrobenzaldehyd. — Das Benzoat ist ölig.

b) trans-2-Methyl-cyclohexylcarbinol. *B.* Bei der Reduktion des Äthylesters der festen Hexahydro-o-toluylsäure mit Natrium und siedendem Alkohol (SKITA, *A.* **431**, 9, 24). — Flüssigkeit. Kp: 192—192,5°. D_4^{20}: 0,9224. n_D^{20}: 1,4665. — Liefert mit Chromtrioxyd in Essigsäure trans-2-Methyl-hexahydrobenzaldehyd. Das Benzoat ist ölig.

13. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(2), Hexahydro-vic.-m-xylenol*** $C_8H_{16}O = H_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CH(OH)}{CH_2\text{————}CH_2}>CH\cdot CH_3$ (H 18). Die E I 13 als 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(2) beschriebene Verbindung von HALLER (C. r. **157**, 180) ist als 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(2) erkannt worden (HALLER, CORNUBERT, C. r. **170**, 700; *Bl.* [4] **41**, 368). — Die Einheitlichkeit der nachstehend beschriebenen, von SKITA (*B.* **56**, 2237) als $1^c.3^t$-Dimethyl-cyclohexanol-(2^c) aufgefaßten Verbindung ist fraglich (v. BRAUN, HAENSEL, *B.* **59**, 2000 Anm. 7; SKITA, FAUST, *B.* **72** [1939], 1128); auch die Einheitlichkeit des einen Ausgangsmaterials, des 1.3-Dimethyl-cyclohexanons-(2), ist unsicher (CORNUBERT, DE DEMO, C. r. **197** [1933], 844; Co., Mitarb., *Bl.* [5] **6** [1939], 106 Anm., 111). — *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 2.6-Dimethyl-phenol (?) bei Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig-Salzsäure (SKITA, *B.* **56**, 2237, 2242). Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(2) bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platin in Eisessig-Salzsäure oder bei der Reduktion mit Natrium und Wasser in Äther (SK.). — Kp: 172° (SK.). D_4^{20}: 0,9162 (SK.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1195,5 kcal/Mol (SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1097). n_D^{20}: 1,4612 (SK., *B.* **56**, 2237). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure bei 60° 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(2) (SK., *B.* **56**, 2242). — Phenylurethan $C_{15}H_{21}O_2N$. F: 158° (SK.).

14. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(4), Hexahydro-asymm.-m-xylenol*** $C_8H_{16}O = HO\cdot HC<\frac{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2\text{——}CH_2}>CH\cdot CH_3$ (H 18; E I 13). Konfiguration und sterische Einheitlichkeit der im folgenden beschriebenen beiden Präparate sind ungewiß. Sehr fraglich ist die Existenz von 2 weiteren stereoisomeren 1.3-Dimethyl-cyclohexanolen-(4) (Schmelzpunkt der Allophanate 135—136° bzw. 149°), die GODCHOT, BEDOS (C. r. **180**, 754, 976; *Bl.* [4] **37**, 691) aus einem bei 171° siedenden angeblichen Stereoisomeren des gewöhnlichen 1.3-Dimethyl-cyclohexanons-(4) durch Hydrierung in Eisessig bei Gegenwart von Platinoxyd bzw. durch Reduktion mit Natrium in Natriumdicarbonat-Lösung erhalten haben wollen, da dem angeblichen stereoisomeren 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4) nach Untersuchungen von TIFFENEAU, DITZ, TCHOUBAR (C. r. **198** [1934], 1040; vgl. TI., *Bl.* [5] **3** [1936], 1966) vielleicht die Struktur eines 1-Methyl-3-acetyl-cyclopentans (Syst. Nr. 612) zukommt.

a) Von Skita als $1^c.3^t$-Dimethyl-cyclohexanol-(4^c) bezeichnetes Präparat. *B.* Bei der Hydrierung von asymm. m-Xylenol in Gegenwart von Platin in Eisessig unter Druck, neben anderen Produkten (SKITA, *A.* **427**, 276). Bei der Reduktion von 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4) mit Natrium und konz. Natriumdicarbonat-Lösung in Äther (SK., *A.* **427**, 278). Durch Einw. von salpetriger Säure auf 4^c-Amino-$1^c.3^t$-dimethyl-cyclohexan (SK.,

Z. ang. Ch. **34**, 230; *A.* **427**, 279). — Kp: 175—176,5° (Sk., *A.* **427**, 278). D_4^{20}: 0,900; n_D^{20}: 1,4560 (Sk., *Z. ang. Ch.* **34**, 230; *A.* **427**, 261). Viscosität bei 25°: Cauquil, *C. r.* **184**, 1249. — Das Allophanat $C_{10}H_{18}O_3N_2$ schmilzt bei 207° (Godchot, Bedos, *C. r.* **180**, 754) — Phenylurethan $C_{15}H_{21}O_2N$. F: 96° (Sk., *Z. ang. Ch.* **34**, 230; *A.* **427**, 263, 278).

b) Von Skita als $1^{t}.3^{c}$-Dimethyl-cyclohexanol-(4^{c}) bezeichnetes Präparat. *B.* Bei der Hydrierung von 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4) bei Gegenwart von Platin in Eisessig (Skita, *A.* **427**, 277; Godchot, Bedos, *C. r.* **180**, 754). Durch Einw. von salpetriger Säure auf 4^{c}-Amino-$1^{t}.3^{c}$-dimethyl-cyclohexan, neben anderen Produkten (Sk., *Z. ang. Ch.* **34**, 230; *A.* **427**, 279). — Kp: 176—177° (Sk., *A.* **427**, 279), 176° (korr.) (G., B.). D_4^{16}: 0,9167 (G., B.); D_4^{20}: 0,907 (Sk., *Z. ang. Ch.* **34**, 230; *A.* **427**, 261). Viscosität bei 25°: Cauquil, *C. r.* **184**, 1249. n_D^{16}: 1,4567 (G., D.); n_D^{20}: 1,4582 (Sk., *Z. ang. Ch.* **34**, 230; *A.* **427**, 361). — Das Allophanat $C_{10}H_{18}O_3N_2$ schmilzt bei 184° (Godchot, Bedos, *C. r.* **180**, 754). Das Phenylurethan ist ölig (Sk., *Z. ang. Ch.* **34**, 230; *A.* **427**, 261, 278).

1.3-Dimethyl-cyclohexanole-(4) von unbekannter sterischer Zugehörigkeit. D_{20}^{20}: 0,9140 (Cauquil, *J. Chim. phys.* **23**, 598). Viscosität bei 20°: 0,2307 g/cmsec (C., *J. Chim. phys.* **23**, 598; vgl. a. C., *C. r.* **184**, 1249). Oberflächenspannung bei 20°: 27,90 dyn/cm (C., *J. Chim. phys.* **23**, 600). Dichte und Oberflächenspannung des Acetats bei 20°: C., *J. Chim. phys.* **23**, 602. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Wasser γ-Methyl-δ-acetyl-n-valeriansäure und β-Methyl-adipinsäure (Godchot, *C. r.* **176**, 1151). Liefert beim Erhitzen mit Benzylalkohol in Gegenwart von etwas 64%iger Schwefelsäure [2.4-Dimethyl-cyclohexyl]-benzyläther (Senderens, Aboulenc, *C. r.* **183**, 832). Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäure bei 95°: C., *J. Chim. phys.* **23**, 589; *C. r.* **178**, 325; **181**, 114.

15. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5), Hexahydro-symm.-m-xylenol*** $C_8H_{16}O = H_2C\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH(OH)\cdot CH_2\end{matrix}\right\rangle CH\cdot CH_3$ (H 18; E I 13). Existiert in 2 inaktiven nicht spaltbaren Formen, $1^{c}.3^{c}$-Dimethyl-cyclohexanol-(5^{c}) und $1^{c}.3^{c}$-Dimethyl-cyclohexanol-(5^{t}), und einer inaktiven spaltbaren Form, $1^{c}.3^{t}$-Dimethyl-cyclohexanol-(5^{c}); zur konfigurativen Zuordnung der Präparate verschiedener Darstellungsart vgl. Skita, Faust, *B.* **72** [1939], 1132.

a) $1^{c}.3^{c}$-Dimethyl-cyclohexanol-(5^{c}). *B.* Entsteht in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen neben stereoisomeren 1.3-Dimethyl-cyclohexanolen-(5) und anderen Produkten bei der Hydrierung von symm. m-Xylenol in Gegenwart von Nickel bei 230° unter Druck (v. Braun, Haensel, *B.* **59**, 2004; Skita, Faust, *B.* **72** [1939], 1131). Beim Behandeln von 5^{c}-Amino-$1^{c}.3^{c}$-dimethyl-cyclohexan mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (v. B., Anton, *B.* **60**, 2444). — Krystalle. F: 41° (v. B., A.), 39—40° (Sk., F., *B.* **72**, 1135), 38° (v. B., H., *B.* **59**, 2005). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1182,8 kcal/Mol (Präparat von Zelinsky; vgl. H 18) (Subow, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161; vgl. Swietoslawski, *Am. Soc.* **42**, 1097). Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem $1^{c}.3^{c}$-Dimethyl-cyclohexanol-(5^{c}): Katz, *Z. ang. Ch.* **41**, 336. Ist anscheinend in Petroläther etwas schwerer löslich als $1^{c}.3^{c}$-Dimethyl-cyclohexanol-(5^{t}) (v. B., A., *B.* **60**, 2445). — Veränderungen bei der Destillation: v. B., A. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuremischung cis-1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5) (v. B., H., *B.* **59**, 2005; v. B., A., *B.* **60**, 2446).

b) $1^{c}.3^{c}$-Dimethyl-cyclohexanol-(5^{t}). *B.* Bei der Behandlung von 5^{t}-Amino-$1^{c}.3^{c}$-dimethyl-cyclohexan mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (v. Braun, Anton, *B.* **60**, 2444). — Krystalle. Riecht mentholartig (v. B., A., *B.* **60**, 2441). F: 16—17°; siedet unter vermindertem Druck bei 84—85° (v. B., A.). Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem $1^{c}.3^{c}$-Dimethyl-cyclohexanol-(5^{t}): Katz, *Z. ang. Ch.* **41**, 336. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure cis-1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5) (v. B., A., *B.* **60**, 2446).

c) dl-$1^{c}.3^{t}$-Dimethyl-cyclohexanol-(5^{c}). *B.* Entsteht in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen neben stereoisomeren 1.3-Dimethyl-cyclohexanolen-(5) und anderen Produkten bei der Hydrierung von symm. m-Xylenol in Gegenwart von Nickel bei 230° unter Druck (v. Braun, Haensel, *B.* **59**, 2004; Skita, Faust, *B.* **72** [1939], 1131). — Beugung von Röntgenstrahlen in $1^{c}.3^{t}$-Dimethyl-cyclohexanol-(5^{c}): Katz, *Z. ang. Ch.* **41**, 336.

d) d-$1^{c}.3^{t}$-Dimethyl-cyclohexanol-(5^{c}). *B.* Beim Behandeln von d-5^{c}-Amino-$1^{c}.3^{t}$-dimethyl-cyclohexan mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (v. Braun, Anton, *B.* **60**, 2438, 2442). — Wurde nicht rein erhalten. Flüssigkeit von frischem und kräftigem süßlichem Geruch. Kp_{17}: 89—90°. D_4^{20}: 0,9146. $[\alpha]_D^{20}$: +4,6°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure d-trans-1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5).

e) l-$1^{c}.3^{t}$-Dimethyl-cyclohexanol-(5^{c}). *B.* Beim Behandeln von l-5^{c}-Amino-$1^{c}.3^{t}$-dimethyl-cyclohexan mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (v. Braun, Anton, *B.* **60**, 2442). — Flüssigkeit von mildem und schwerem süßlichem Geruch. Kp_{17}: 89—90°. D_4^{20}: 0,9166. $[\alpha]_D^{17}$: —7,7°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure l-trans-1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5).

f) Gemische von stereoisomeren 1.3-Dimethyl-cyclohexanolen-(5). Das bei der katalytischen Hydrierung von symm. m-Xylenol entstehende Gemisch von stereoisomeren

1.3-Dimethyl-cyclohexanolen-(5) (zur Zusammensetzung vgl. SKITA, FAUST, *B.* **72** [1939], 1131) liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4) (E II **5**, 47) (SCHRAUTH, QUASEBARTH, *B.* **57**, 857).

16. ***1-Methyl-3-oxymethyl-cyclohexan, 3-Methyl-cyclohexylcarbinol, Hexahydro-m-tolylcarbinol*** $C_8H_{16}O = H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2——CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von Hexahydro-m-toluylsäure-äthylester mit Natrium in siedendem Alkohol (SKITA, *A.* **431**, 13, 29). — Kp: 198—199°. D_4^{20}: 0,9222; n_D^{20}: 1,4641. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Essigsäure 3-Methyl-hexahydrobenzaldehyd. — Das Benzoat ist ölig.

17. ***1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(2), Hexahydro-p-xylenol*** $C_8H_{16}O = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH(OH)\\CH_2——CH_2}>CH\cdot CH_3$ (H 19). Konfiguration und sterische Einheitlichkeit der beiden im folgenden beschriebenen Präparate sind unsicher. Sehr fraglich ist die Existenz von 2 weiteren stereoisomeren 1.4-Dimethyl-cyclohexanolen-(2) (Schmelzpunkt der Allophanate bei 125° bzw. 158°), die GODCHOT, BEDOS (*C. r.* **175**, 1412; **178**, 1184; *Bl.* [4] **37**, 1643) durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 2 stereoisomere 4-Chlor-1-methyl-cyclohexanole-(3) oder auf 3.4-Oxido-1-methyl-cyclohexan in Äther erhalten haben wollen, da bei ihrer Bildung eine Ringverengerung zu erwarten ist (vgl. GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **186**, 375, 955; *Bl.* [4] **43**, 521; VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* **186**, 704; BARTLETT, BERRY, *Am. Soc.* **56** [1934], 2683) und bei ihrer Oxydation mit Chromsäure wahrscheinlich nicht ein stereoisomeres 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2), sondern 1-Methyl-3-acetyl-cyclopentan (Syst. Nr. 612) entsteht, wie aus dem Schmelzpunkt des Semicarbazons (F: 122°) hervorgeht (Beilstein-Redaktion).

a) Von SKITA als $1^c.4^t$-Dimethyl-cyclohexanol-(2^c) bezeichnetes Präparat. *B.* Durch Hydrierung von p-Xylenol in Eisessig + konz. Salzsäure bei Gegenwart von kolloidalem Platin, neben anderen Produkten (SKITA, *B.* **55**, 142; **56**, 2238). Aus 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) durch Hydrierung in saurer Lösung bei Gegenwart von kolloidem Platin (SK., *B.* **56**, 2239). — Flüssigkeit von angenehmem, pfefferminzartigem Geruch. Kp_{14}: 74°; Kp: 180° (SK., *B.* **56**, 2238). D_4^{20}: 0,9066; n_D^{20}: 1,4538 (SK., *B.* **56**, 2236). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure bei 60° 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) (SK., *B.* **56**, 2239). — Phenylurethan $C_{15}H_{21}O_2N$. F: 113° (SK., *B.* **56**, 2238).

b) Von SKITA als $1^c.4^t$-Dimethyl-cyclohexanol-(2^t) bezeichnetes Präparat. *B.* Bei der Reduktion von 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium in feuchtem Äther (SKITA, *B.* **56**, 2236, 2239). — Angenehm riechendes Öl. Kp: 179° (korr.). D_4^{20}: 0,9032. n_D^{20}: 1,4530. — Phenylurethan $C_{15}H_{21}O_2N$. F: 117°.

18. ***1-Methyl-4-oxymethyl-cyclohexan, 4-Methyl-cyclohexylcarbinol, Hexahydro-p-tolylcarbinol*** $C_8H_{16}O = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot OH$ (H 19). Zur Konfiguration vgl. SKITA, *A.* **431**, 12; COOKE, MACBETH, *Soc.* **1939**, 1246. — *B.* Aus den Äthylestern der flüssigen und festen Hexahydro-p-toluylsäure durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol (SKITA, *A.* **431**, 27). — Kp: 197,5—198,5° (SK., *A.* **431**, 27). D_4^{20}: 0,9167; n_D^{20}: 1,4646 (SK., *A.* **431**, 12). Liefert mit Chromtrioxyd in Essigsäure bei 30° 4-Methyl-hexahydrobenzaldehyd (SK., *A.* **431**, 27).

19. ***1-Propyl-cyclopentanol-(1)*** $C_8H_{16}O = \substack{H_2C\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclopentanon und Propylmagnesiumbromid (CHAVANNE, BECKER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 595; *C.* **1928** I, 1169) oder Propylmagnesiumjodid in Äther (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 541; *C.* **1926** I, 75). — Sehr zähe Flüssigkeit mit einem an Enzianbranntwein erinnernden Geruch. Kp_{760}: 175,2—175,7° (CH., B.); Kp_{20}: 75—76° (EI.). D_4^{15}: 0,9083; D_4^{20}: 0,9044 (CH., B.). n_α^{20}: 1,4515; n_D^{20}: 1,4540; n_β^{20}: 1,4595 (CH., B.). — Wasserabspaltung unter Bildung von 1-Propyl-cyclopenten-(1) erfolgt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in Äther (EI.), beim Leiten über Aluminiumoxyd bei 300°, beim Erhitzen mit bei 100° getrocknetem Aluminiumsulfat auf 120—130° oder beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure unter vermindertem Druck auf 130—140° (CH., B.).

Allophanat $C_{10}H_{18}O_3N_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_5H_8\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 178° (CHAVANNE, BECKER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 596; *C.* **1928** I, 1169).

20. ***1-Propyl-cyclopentanol-(2)*** $C_8H_{16}O = \substack{H_2C\cdot CH(OH)\\H_2C——CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beide Stereoisomere entstehen bei der Wasserstoff-Anlagerung an 1-Propyl-cyclopentanon-(2), die cis-Form in überwiegender Menge bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig-Salzsäure, die trans-Form als Hauptprodukt bei der Reduktion mit Natrium

in siedendem Alkohol (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] **45**, 756). — Beim Erhitzen auf 180—190° in einer Stickstoffatmosphäre lagert sich die Natriumverbindung der cis-Form in die trans-Form um. Die Veresterung mit Essigsäure ohne Zusatz bei 100° verläuft bei der cis-Form rascher als bei der trans-Form, in Gegenwart von Schwefelsäure bei 0° und 39° kehrt sich das Verhältnis der Veresterungsgeschwindigkeiten um. Das saure Succinat und saure Phthalat der cis-Form werden in Wasser und 75%igem Alkohol durch 0,05 n-Natronlauge bei 0°, 39° und 68° langsamer verseift als die Stereoisomeren.

a) ***cis-1-Propyl-cyclopentanol-(2).*** *B.* s. o. Reinigung über das 3.5-Dinitro-benzoat: VAVON, FLURER, *Bl.* [4] **45**, 757. — Kp_{12}: 79—80°. D_4^0: 0,9165. n_D^0: 1,4600. — 3.5-Dinitro-benzoat. F: 70—71°. — Phenylurethan. F: 83—84°.

Saures Succinat, Bernsteinsäure-mono-[cis-2-propyl-cyclopentylester] $C_{12}H_{20}O_4$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_5H_8\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus cis-1-Propyl-cyclopentanol-(2) und Bernsteinsäureanhydrid in der Hitze (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] **45**, 758). — Krystalle. F: 27° bis 28°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge in 75%igem Alkohol bei 0° und 39°: V., F., *Bl.* [4] **45**, 762.

b) ***trans-1-Propyl-cyclopentanol-(2).*** *B.* s. o. Reinigung über den sauren Phthalsäureester: VAVON, FLURER, *Bl.* [4] **45**, 756. — Öl von angenehmem Geruch. Kp_{10}: 78—79°. D_4^0: 0,9018. n_D^0: 1,4565. — Phenylurethan. F: 61—62°.

Saures Succinat, Bernsteinsäure-mono-[trans-2-propyl-cyclopentylester] $C_{12}H_{20}O_4 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_5H_8\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus trans-1-Propyl-cyclopentanol-(2) und Bernsteinsäureanhydrid in der Hitze (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] **45**, 757). — Viscose Flüssigkeit. D_{16}^{16}: 1,0686. n_D^{16}: 1,4605. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge in 75%igem Alkohol bei 0° und 39°: V., F., *Bl.* [4] **45**, 762.

21. ***[α-Oxy-propyl]-cyclopentan, Äthyl-cyclopentyl-carbinol*** $C_8H_{16}O$ = $H_2C\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ $>CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von Äthylcyclopentylketon mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] **45**, 966). Aus Cyclopentylmagnesiumbromid und Propionaldehyd in Äther (V., M.). Reinigung über das 3.5-Dinitro-benzoat. — Kp_{20}: 70°. D_4^5: 0,9257; n_D^5: 1,4662. — 3.5-Dinitro-benzoat. F: 88—89°. — Phenylurethan. F: 56—57°.

Ein Äthyl-cyclopentyl-carbinol von fraglicher Reinheit liegt nach BARTLETT, BERRY (*Am. Soc.* **56** [1934], 2685) wahrscheinlich in der von CAUQUIL (*C. r.* **178**, 1539; vgl. BEDOS, *Bl.* [4] **33**, 163) aus 1.2-Oxido-cyclohexan und Äthylmagnesiumjodid erhaltenen und als 1-Äthyl-cyclohexanol-(2) angesehenen Verbindung vom Kp_4: 55—65° vor, an der CAUQUIL (*C. r.* **178**, 1540; **181**, 115; *J. Chim. phys.* **23**, 589, 598, 602) Dichte, Viscosität und Oberflächenspannung bei 20°, Dichte und Oberflächenspannung des Acetats bei 20°, sowie die Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäure bei 95° bestimmt hat.

22. ***[γ-Oxy-propyl]-cyclopentan, γ-Cyclopentyl-propylalkohol*** $C_8H_{16}O$ = $H_2C\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ $>CH\cdot [CH_2]_3\cdot OH$. *B.* In geringer Menge aus Cyclopentylmagnesiumbromid und Trimethylenoxyd in siedendem Äther, später in siedendem Benzol, neben anderen Produkten (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1086). — Kp_6: 85—86° (korr.). D_4^{20}: 0,9137; n_D^{20}: 1,4590. — Phenylurethan $C_{15}H_{21}O_2N$. F: 55—55,4° (korr.).

23. ***1-Isopropyl-cyclopentanol-(1)*** $C_8H_{16}O$ = $H_2C\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ $>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 14). Kp_{30}: 76,0—76,5° (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 542; *C.* **1926** I, 75). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in Äther 1-Isopropyl-cyclopenten-(1).

24. ***1-Isopropyl-cyclopentanol-(2)*** $C_8H_{16}O$ = $H_2C\cdot CH(OH)$ / H_2C——CH_2 $>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Die beiden stereoisomeren Formen entstehen bei der Wasserstoffanlagerung an 1-Isopropyl-cyclopentanon-(2), die cis-Form in überwiegender Menge bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig-Salzsäure, die trans-Form als Hauptprodukt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol (VAVON, APCHIÉ, *Bl.* [4] **43**, 671). Beim Erhitzen auf 180—190° in einer Stickstoffatmosphäre lagert sich die Natriumverbindung der cis-Form in die trans-Form um. Die Veresterung mit Essigsäure ohne Zusatz bei 100° und besonders in Gegenwart von Schwefelsäure bei 0° und 29° verläuft bei der cis-Form langsamer als bei der trans-Form. Das saure Succinat und saure Phthalat der cis-Form werden in Wasser und 75%igem Alkohol durch 0,2—0,1- und 0,05 n-Natronlauge bei 0°, 39° und 68° langsamer verseift als die Stereoisomeren.

a) *cis-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2).* *B.* s. o. Reinigung über das saure Phthalat: VAVON, APCHIÉ, *Bl.* [4] **43**, 672. — Kp_{20}: 84—85°. D_4^{11}: 0,9145; n_D^{11}: 1,4578. — Phenylurethan $C_{15}H_{21}O_2N$. F: 103°.

Saures Succinat, Bernsteinsäure-mono-[cis-2-isopropyl-cyclopentylester] $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_8\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von cis-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2) mit Bernsteinsäureanhydrid in Toluol (VAVON, APCHIÉ, *Bl.* [4] **43**, 673). — Krystalle (aus Petroläther und wäßr. Essigsäure). F: 48—49°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,1- und 0,05 n-Natronlauge in Wasser oder in 75%igem Alkohol bei 0° und 39°: V., A., *Bl.* [4] **43**, 676.

b) *trans-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2).* *B.* s. o. Reinigung über das saure Phthalat: VAVON, APCHIÉ, *Bl.* [4] **43**, 671. — Kp_{27}: 93—94°. D_4^{11}: 0,910; n_D^{11}: 1,4583. — Phenylurethan $C_{15}H_{21}O_2N$. F: 63°.

Saures Succinat, Bernsteinsäure-mono-[trans-2-isopropyl-cyclopentylester] $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_8\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Natriumverbindung des trans-1-Isopropyl-cyclopentanols-(2) und Bernsteinsäureanhydrid (VAVON, APCHIÉ, *Bl.* [4] **43**, 671). — Viscose Flüssigkeit. D_4^{11}: 1,073; n_D^{11}: 1,463. — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,1- und 0,05 n-Natronlauge in Wasser oder in 75%igem Alkohol bei 0° und 39°: V., A., *Bl.* [4] **43**, 676.

25. *[2-Oxy-pentyl-(2)]-cyclopropan, 2-Cyclopropyl-pentanol-(2), Methyl-propyl-cyclopropyl-carbinol* $C_8H_{16}O = \begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propylcyclopropylketon und Methylmagnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 155; *C.* **1927** I, 2983). — Kp_{761}: 163,5—163,9°. D_4^{20}: 0,8772. n_α^{20}: 1,4410; n_D^{20}: 1,4434; n_β^{20}: 1,4489; n_γ^{20}: 1,4543.

26. *[3-Oxy-pentyl-(3)]-cyclopropan, 3-Cyclopropyl-pentanol-(3), Diäthyl-cyclopropyl-carbinol* $C_8H_{16}O = \begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ (H 19). *B.* Aus Äthylcyclopropylketon und Äthylmagnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 156; *C.* **1927** I, 2983). — Kp_{759}: 162,9—163,1°; D_4^{20}: 0,8878; n_α^{20}: 1,4441; n_D^{20}: 1,4464; n_β^{20}: 1,4519; n_γ^{20}: 1,4565 (B.). — Gibt beim Destillieren mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure 3-Cyclopropyl-penten-(2) (VAN KEERSBILCK, *Bl. Soc. chim. Belg.* **38**, 209; *C.* **1929** II, 2036).

6. Oxy-Verbindungen $C_9H_{18}O$.

1. *Cyclononanol* $C_9H_{18}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\|\\H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf [Cyclooctyl-methyl]-amin in verd. Essigsäure auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* **9**, 405). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{12}: 100—102°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure bei ca. 80° Cyclononanon.

2. *Oxymethyl-cyclooctan, Cyclooctylcarbinol* $C_9H_{18}O = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf [Cyclooctyl-methyl]-amin in verd. Essigsäure auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* **9**, 405). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{22}: 114—116°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Cyclooctancarbonsäure und Korksäure.

3. *1.1-Dimethyl-cycloheptanol-(2)* $C_9H_{18}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\\|\\H_2C—CH_2—CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 1.1-Dimethyl-cycloheptanon-(2) mit Natrium und feuchtem Äther (MEERWEIN, SCHÄFER, *J. pr.* [2] **104**, 300). — Schimmelartig riechendes dickflüssiges Öl. Kp_{13}: 86,8—87,2°. D_4^{20}: 0,9345. n_D^{20}: 1,4748. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° 1.2-Dimethyl-cyclohepten-(1) und geringere Mengen 1-Isopropyl-cyclohexen-(1). — Das Phenylurethan schmilzt bei 100—101°.

4. *1-Propyl-cyclohexanol-(1)* $C_9H_{18}O = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 20). *B.* Aus Cyclohexanon und Propylmagnesiumbromid in Äther (FUJISE, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **8**, 192; *C.* **1928** II, 993). — Kp_{20}: 85—86° (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 546; *C.* **1926** I, 75). — Geht beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in absol. Äther und nachfolgendem Behandeln mit alkoh. Schwefelsäure in 1-Propyl-cyclohexen-(1) über (EI.).

5. ***1-Propyl-cyclohexanol-(2)*** $C_9H_{18}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(OH)}{CH_2 — CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$.

a) ***cis-1-Propyl-cyclohexanol-(2).*** *B.* Neben geringen Mengen trans-1-Propyl-cyclohexanol-(2) bei der Hydrierung von 2-Propyl-phenol bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (Vavon, Anziani, *Bl.* [4] **39**, 671; **41**, 1640) Durch Hydrieren von 2-Allyl-phenol bei Gegenwart von Platin in Eisessig (Fujise, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **10**, 86; *C.* **1929** I, 2991; vgl. V., A., *Bl.* [4] **41**, 1639). Neben überwiegenden Mengen trans-1-Propyl-cyclohexanol-(2) bei der Reduktion von 1-Propyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium und siedendem Alkohol (V., A., *Bl.* [4] **41**, 1643, 1649). Reinigung über das saure Phthalat: V., A., *Bl.* [4] **41**, 1639. — Kp_{10}: 84°; D_4^{15}: 0,9247; n_D^{15}: 1,4688 (V., A., *Bl.* [4] **41**, 1639). — Die Natriumverbindung lagert sich beim Erhitzen auf 190—200° in Stickstoff-Atmosphäre in trans-1-Propyl-cyclohexanol-(2) um (V., A., *Bl.* [4] **41**, 1643). Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat entsteht 1-Propyl-cyclohexen-(1) (F.). Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 1-Propyl-cyclohexanon-(2) (V., A., *Bl.* [4] **41**, 1042; F.). Die Veresterung mit Essigsäure bei 100° ohne Zusatz und bei 0° in Gegenwart von Schwefelsäure verläuft etwas langsamer als bei der trans-Form; das Isovalerianat, Benzoat, saure Succinat und saure Phthalat werden durch Natronlauge in Wasser und 75%igem Alkohol bei Temperaturen zwischen 17° und 69° langsamer verseift als die Stereoisomeren (V., A., *Bl.* [4] **41**, 1645). — Phenylurethan $C_{16}H_{23}O_2N$. F: 97—97,5° (V., A., *Bl.* [4] **41**, 1641).

Isovalerianat $C_{14}H_{26}O_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Isovaleriansäureanhydrid auf die Natriumverbindung des cis-1-Propyl-cyclohexanols-(2) (Vavon, Anziani, *Bl.* [4] **41**, 1642). — Kp_{18}: 138—139°. D_4^{15}: 0,914. n_D^{15}: 1,450. — Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Natronlauge bei 30°: V., A., *Bl.* [4] **41**, 1648.

Saures Succinat, Bernsteinsäure-mono-[cis-2-propyl-cyclohexylester] $C_{13}H_{22}O_4 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Bernsteinsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des cis-1-Propyl-cyclohexanols-(2) (Vavon, Anziani, *Bl.* [4] **41**, 1641). — Krystalle (aus Petroläther oder wäßr. Essigsäure). F: 31—32°. — Geschwindigkeit der Verseifung mit Natronlauge bei 17°: V., A., *Bl.* [4] **41**, 1647.

b) ***trans-1-Propyl-cyclohexanol-(2).*** *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des cis-1-Propyl-cyclohexanols-(2) auf 190—200° in Stickstoff-Atmosphäre (Vavon, Anziani, *Bl.* [4] **39**, 671; **41**, 1643). Neben überwiegenden Mengen der cis-Form bei der Hydrierung von 2-Propyl-phenol bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (V., A.). Als Hauptprodukt bei der Reduktion von 1-Propyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium und siedendem Alkohol (V., A.). Reinigung über das saure Phthalat: V., A. — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{14}: 90°; D_4^{15}: 0,9160; n_D^{15}: 1,4668 (V., A., *Bl.* [4] **41**, 1644). — Über die Geschwindigkeit der Veresterung und Verseifung s. o. bei der cis-Form. — Phenylurethan $C_{16}H_{23}O_2N$. F: 69—70° (V., A., *Bl.* [4] **41**, 1644).

Isovalerianat $C_{14}H_{26}O_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der cis-Form. — Kp_{18}: 129—130° (Vavon, Anziani, *Bl.* [4] **41**, 1644). D_4^{15}: 0,9131. n_D^{15}: 1,4490. — Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Natronlauge bei 30°: V., A., *Bl.* [4] **41**, 1648.

Saures Succinat, Bernsteinsäure-mono-[trans-2-propyl-cyclohexylester] $C_{13}H_{22}O_4 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* analog der cis-Form. — F: 48° bis 49° (Vavon, Anziani, *Bl.* [4] **41**, 1644). — Geschwindigkeit der Verseifung mit Natronlauge bei 17°: V., A., *Bl.* [4] **41**, 1647.

6. ***[α-Oxy-propyl]-cyclohexan, Äthyl-cyclohexyl-carbinol*** $C_9H_{18}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$.

a) ***Rechtsdrehendes Äthyl-cyclohexyl-carbinol.*** *B.* Aus dl-Äthyl-cyclohexyl-carbinol (H 20) über den sauren Phthalsäureester und dessen Strychninsalz (Levene, Mikeska, *J. biol. Chem.* **75**, 603). — $[\alpha]_D^{20}$: +9,0° (Äther; c = 11). — Liefert bei Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform linksdrehendes [α-Chlor-propyl]-cyclohexan. Veränderungen bei der Einw. von Thionylchlorid: L., M.

b) ***Linksdrehendes Äthyl-cyclohexyl-carbinol.*** *B.* Aus dl-Äthyl-cyclohexyl-carbinol über den sauren Phthalsäureester und dessen Strychninsalz (Levene, Mikeska, *J. biol. Chem.* **75**, 603). — $[\alpha]_D^{20}$: —9,6° (Äther; c = 12).

c) ***Derivat eines opt.-akt. Äthyl-cyclohexyl-carbinols.***

Rechtsdrehendes [α-Mercapto-propyl]-cyclohexan $C_9H_{18}S = C_6H_{11}\cdot CH(SH)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von linksdrehendem [α-Chlor-propyl]-cyclohexan mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung unter Druck auf 100° (Levene, Mikeska, *J. biol. Chem.* **75**, 604). — Wurde nicht rein erhalten. $Kp_{ca. 16}$: 95—100°. $[\alpha]_D^{20}$: +0,6° (Äther; c = 12). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat rechtsdrehende 1-Cyclohexyl-propan-sulfonsäure-(1).

d) ***Derivat des inaktiven Äthyl-cyclohexyl-carbinols.***

[β.γ-Dibrom-α-oxy-propyl]-cyclohexan, 2.3-Dibrom-1-oxy-1-cyclohexyl-propan, α-Cyclohexyl-glycerin-β.α'-dibromhydrin $C_9H_{16}OBr_2 = C_6H_{11}\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Vinyl-cyclohexyl-carbinol und Brom in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff (Delaby, Janot, *C. r.* **181**, 1147; *Bl.* [4] **39**, 1621). — Krystalle (aus Benzol). F: 73,5°. Kp_{20}: 140—142°.

7. ***[γ-Oxy-propyl]-cyclohexan, γ-Cyclohexyl-propylalkohol*** $C_9H_{18}O = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 15). *B.* Bei der Hydrierung von unverdünntem Zimtalkohol in Gegenwart von Platinschwarz (Waser, *Helv.* **8**, 123). Aus β-Cyclohexyl-äthylmagnesiumbromid und Formaldehyd in Äther (Hiers, Adams, *Am. Soc.* **48**, 2388). — Ölige Flüssigkeit von blütenartigem Geruch. Kp_{730}: 218—220°; Kp_{11}: 110—111° (W.); Kp_5: 91—92° (H., A.). D_4^0: 0,9259; D_4^{20}: 0,9127 (W.); D_4^{25}: 0,9061 (H., A.). n_D^{25}: 1,4624 (H., A.). — Phenylurethan $C_{16}H_{23}O_2N$. F: 88° (korr.). (W., *Helv.* **8**, 124).

Acetat $C_{11}H_{20}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 15). Angenehm obstartig riechende Flüssigkeit. Kp_{729}: 232—233°; Kp_{12}: 114—115° (Waser, *Helv.* **8**, 123). D_4^0: 0,9540; D_4^{20}: 0,9374.

8. ***1-Isopropyl-cyclohexanol-(1)*** $C_9H_{18}O = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 15). Kp_{20}: 87—88° (Eisenlohr, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 546; *C.* **1926** I, 75). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in absol. Äther und Hydrieren des Reaktionsprodukts in Gegenwart von Platinmohr Isopropylcyclohexan.

9. ***1-Isopropyl-cyclohexanol-(2)*** $C_9H_{18}O = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(OH)}{CH_2 — CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***cis-1-Isopropyl-cyclohexanol-(2).*** *B.* Bei der Hydrierung von 2-Isopropyl-phenol bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig, neben anderen Produkten (Vavon, Callier, *Bl.* [4] **41**, 359). Neben überwiegenden Mengen trans-1-Isopropyl-cyclohexanol-(2) bei der Reduktion von 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium und siedendem Alkohol (V., C.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 50—50,5°. — Lagert sich bei längerem Erhitzen der Natriumverbindung auf 220° in die trans-Form um. Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2). Die Veresterung mit Essigsäure bei 100° ohne Zusatz und besonders bei 0° und 39° in Gegenwart von Schwefelsäure verläuft langsamer als bei der trans-Form; das saure Succinat und saure Phthalat werden durch Natronlauge in Wasser und 75%igem Alkohol bei Temperaturen zwischen 0° und 69° langsamer verseift als die Stereoisomeren. — Phenylurethan $C_{16}H_{23}O_2N$. F: 95—95,5°.

Saures Succinat, Bernsteinsäure-mono-[cis-2-isopropyl-cyclohexylester] $C_{13}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus cis-1-Isopropyl-cyclohexanol-(2) und Bernsteinsäureanhydrid bei 125° (Vavon, Callier, *Bl.* [4] **41**, 360). — Krystalle (aus wäßr. Essigsäure, verd. Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 61,5—62°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge bei 0°, 39° und 68°: V., C., *Bl.* [4] **41**, 365.

b) ***trans-1-Isopropyl-cyclohexanol-(2).*** *B.* Aus cis-1-Isopropyl-cyclohexanol-(2) durch Erhitzen der Natriumverbindung auf 220° (Vavon, Callier, *Bl.* [4] **41**, 361). Neben überwiegenden Mengen der cis-Form bei der Hydrierung von 2-Isopropyl-phenol bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (V., C., *Bl.* [4] **41**, 359). Als Hauptprodukt bei der Reduktion von 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium in siedendem Alkohol (V., C.). — Reinigung über das saure Phthalat. F: 63,5—64°. Kp_{10}: 86°. — Über die Geschwindigkeit der Veresterung und Verseifung s. o. bei der cis-Form. — Phenylurethan $C_{16}H_{23}O_2N$. F: 98—98,5°.

Saures Succinat, Bernsteinsäure-mono-[trans-2-isopropyl-cyclohexylester] $C_{13}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* analog der cis-Form. — F: 84° bis 84,5° (Vavon, Callier, *Bl.* [4] **41**, 362). — Geschwindigkeit der Verseifung mit wäßr. Natronlauge bei 0°, 39° und 68°: V., C., *Bl.* [4] **41**, 365.

10. ***1-Isopropyl-cyclohexanol-(4), Hexahydrocumenol*** $C_9H_{18}O = HO\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konfiguration der beiden stereoisomeren Formen vgl. Vavon, Callier, *Bl.* [4] **41**, 677; Cooke, Gillespie, Macbeth, *Soc.* **1939**, 518.

a) ***cis-1-Isopropyl-cyclohexanol-(4).*** *B.* Entsteht aus 1-Isopropyl-cyclohexanon-(4) bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig-Salzsäure als Hauptprodukt, bei der Redukiton mit Natrium und siedendem Alkohol neben überwiegenden Mengen der trans-Form (Vavon, Callier, *Bl.* [4] **41**, 679). Reinigung über das saure Phthalat. — Krystalle. F: 36—37°; Kp_8: 89°. $D^{11,5}$: 0,926; $n_D^{11,5}$: 1,4690 (unterkühlt). — Die Natrium-

verbindung lagert sich beim Erhitzen auf 160° in die trans-Form um. Die Veresterung mit Essigsäure bei 100° ohne Zusatz und besonders bei 0° und 39° in Gegenwart von Schwefelsäure verläuft langsamer als bei der trans-Form; das saure Succinat und das saure Phthalat werden durch Natronlauge in Wasser und 75%igem Alkohol bei 0°, 39° und 68° langsamer verseift als die Stereoisomeren. — Phenylurethan $C_{16}H_{23}O_2N$. F: 88—89°.

Saures Succinat, Bernsteinsäure-mono-[cis-4-isopropyl-cyclohexylester] $C_{13}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von cis-1-Isopropyl-cyclohexanol-(4) mit Bernsteinsäureanhydrid auf 125—130° (VAVON, CALLIER, *Bl.* 41, 681). — Krystalle (aus Petroläther). F: 32—33°. — Geschwindigkeit der Verseifung mit wäßr. Natronlauge bei 0°: V., C., *Bl.* [4] **41**, 686.

b) ***trans-1-Isopropyl-cyclohexanol-(4).*** *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung von cis-1-Isopropyl-cyclohexanol-(4) auf 160° (VAVON, CALLIER, *Bl.* [4] **41**, 681). Entsteht aus 1-Isopropyl-cyclohexanon-(4) bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol als Hauptprodukt, bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig-Salzsäure neben überwiegenden Mengen der cis-Form (V., C.). Reinigung über das saure Phthalat. — F: 5—10°. Kp_{10}: 94°. $D^{11,5}$: 0,920; $n_D^{11,5}$: 1,4696. — Über die Geschwindigkeit der Veresterung und der Verseifung der Ester s. o. bei der cis-Form. — Phenylurethan $C_{16}H_{23}O_2N$. F: 112—113°.

Saures Succinat, Bernsteinsäure-mono-[trans-4-isopropyl-cyclohexylester] $C_{13}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* analog der cis-Form. — F: 66° bis 67° (VAVON, CALLIER, *Bl.* [4] **41**, 681). — Geschwindigkeit der Verseifung mit Natronlauge bei 0°: V., C., *Bl.* [4] **41**, 686.

c) ***Gemisch der cis- und trans-Form.*** *B.* Beide stereoisomeren Formen entstehen gleichzeitig neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 4-Isopropyl-phenol bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (VAVON, CALLIER, *Bl.* [4] **41**, 678) oder in Gegenwart von Nickel bei ca. 150° ohne Lösungsmittel (v. BRAUN, WERNER, *B.* **62**, 1054), sowie bei der Hydrierung von 2.2-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan in Gegenwart von Nickel bei 170° (v. B., *A.* **472**, 67; SCHERING-KAHLBAUM A. G., D. R. P. 478, 273; *C.* **1929** II, 1072; *Frdl.* **16**, 649). — Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure entsteht 1-Isopropyl-cyclohexanon-(4) (V., C., *Bl.* [4] **41**, 678; vgl. V., C., *Bl.* [4] **41**, 360). Liefert bei längerem Schütteln mit nicht zu großen Mengen alkal. Permanganat-Lösung unterhalb 10° dl-β-Isopropyl-adipinsäure; bei Anwendung größerer Mengen oder bei höherer Temperatur entsteht außerdem β-Isopropyl-glutarsäure (v. B., W.).

11. ***1-Methyl-1-[α-oxy-äthyl]-cyclohexan, Methyl-[1-methyl-cyclohexyl]-carbinol*** $C_9H_{18}O = H_2C{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-1-acetyl-cyclohexan mit Natrium und feuchtem Äther (MEERWEIN, SCHÄFER, *J. pr.* [2] **104**, 307). — Dickflüssiges schimmelartig riechendes Öl. Kp_{13}: 87,5°. D_4^{20}: 0,9312. n_D^{20}: 1,4720. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° annähernd gleiche Mengen 1.2-Dimethyl-cyclohepten-(1) und 1-Isopropyl-cyclohexen-(1).

12. ***1-Methyl-2-[α-oxy-äthyl]-cyclohexan, Methyl-[2-methyl-cyclohexyl]-carbinol*** $C_9H_{18}O = H_2C{<}{CH_2 —— CH_2 \atop CH_2 \cdot CH(CH_3)}{>}CH \cdot CH(CH_3) \cdot OH$ (H 21). *B.* Durch Umsetzung von 2-Methyl-cyclohexylmagnesiumchlorid mit Acetaldehyd in Äther (VAN WOERDEN, *R.* **45**, 138). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 2-Methyl-hexahydroacetophenon und eine Oxo-Verbindung, deren Semicarbazon bei 172,5—173,5° schmilzt.

13. ***1-Methyl-2-[β-oxy-äthyl]-cyclohexan, β-[2-Methyl-cyclohexyl]-äthylalkohol*** $C_9H_{18}O = H_2C{<}{CH_2 —— CH_2 \atop CH_2 \cdot CH(CH_3)}{>}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-cyclohexylessigsäure-äthylester mit Natrium und Isoamylalkohol (DARZENS, *C. r.* **189**, 854). — Kp_{22}: 115—117°.

Semicarbazon des Brenztraubensäureesters $C_{13}H_{23}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 139—140° (DARZENS, *C. r.* **189**, 854).

14. ***1-Methyl-3-äthyl-cyclohexanol-(3)*** $C_9H_{18}O = H_2C{<}{CH_2 —— CH_2 \atop CH(CH_3) \cdot CH_2}{>}C(C_2H_5) \cdot OH$. Linksdrehende Form (vgl. H 21; E I 15). *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Äthylmagnesiumbromid in Äther (RUPE, *A.* **459**, 209). — Dickflüssiges Öl von eigentümlichem Geruch. Kp_{13}: 75,5—76,5°. D_4^{20}: 0,9098. $[\alpha]_D^{20}$: —2,7°. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° für $\lambda = 656,3—486,1\ m\mu$: R.

$3^1.3^1.3^2.3^2$-Tetrabrom-1-methyl-3-äthyl-cyclohexanol-(3), 1-Methyl-3-[α.α.β.β-tetrabrom-äthyl]-cyclohexanol-(3) $C_9H_{14}OBr_4 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2—CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CBr_2\cdot CHBr_2$. *B.* Beim Behandeln von festem linksdrehendem 1-Methyl-3-acetylenyl-cyclohexanol-(3) mit Brom in Chloroform bei 0° am Sonnenlicht (RUPE, *A.* **459**, 208). — Nadeln (aus verd. Alkohol).

15. ***1-Methyl-3-[α-oxy-äthyl]-cyclohexan, Methyl-[3-methyl-cyclohexyl]-carbinol*** $C_9H_{18}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2—CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Umsetzen von 3-Methyl-cyclohexylmagnesiumchlorid mit Acetaldehyd in Äther (VAN WOERDEN, *R.* **45**, 137). — Reinheit fraglich. Kp_{13}: 89,5—94°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 3-Methyl-hexahydroacetophenon.

16. ***1-Methyl-3-[β-oxy-äthyl]-cyclohexan, β-[3-Methyl-cyclohexyl]-äthylalkohol*** $C_9H_{18}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2—CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-cyclohexylessigsäure-äthylester mit Natrium in Isoamylalkohol (DARZENS, *C. r.* **189**, 854) oder von 3-Methyl-cyclohexylidenessigsäure-äthylester mit Natrium in Alkohol (BECHERER, *Helv.* **8**, 190). — Guajacolartig riechende Flüssigkeit (B.). Kp_{12}: 99—102° (B.); Kp_{23}: 116—117° (D.).

Semicarbazon des Brenztraubensäureesters $C_{13}H_{23}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 157—158° (DARZENS, *C. r.* **189**, 854).

17. ***1-Methyl-4-äthyl-cyclohexanol-(4)*** $C_9H_{18}O = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(C_2H_5)\cdot OH$ (H 21). *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Äthylmagnesiumbromid in Äther (STAUDINGER, WIDMER, *Helv.* **9**, 546). — Liefert beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessig 4-Brom-1-methyl-4-äthyl-cyclohexan.

18. ***1-Methyl-4-[α-oxy-äthyl]-cyclohexan, Methyl-[4-methyl-cyclohexyl]-carbinol*** $C_9H_{18}O = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)\cdot OH$ (E I 15). *B.* Beim Behandeln von 4-Methyl-cyclohexylmagnesiumchlorid mit Acetaldehyd in Äther (VAN WOERDEN, *R.* **45**, 136). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 4-Methyl-hexahydroacetophenon.

19. ***1-Methyl-4-[β-oxy-äthyl]-cyclohexan, β-[4-Methyl-cyclohexyl]-äthylalkohol*** $C_9H_{18}O = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-cyclohexylessigsäure-äthylester mit Natrium und Isoamylalkohol (DARZENS, *C. r.* **189**, 854). — Kp_{12}: 106—107°.

Semicarbazon des Brenztraubensäureesters $C_{13}H_{23}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 160—161° (DARZENS, *C. r.* **189**, 854).

20. ***1.2.4-Trimethyl-cyclohexanol-(5), Hexahydropseudocumenol*** $C_9H_{18}O = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ (E I 17). Konfiguration und sterische Einheitlichkeit der im folgenden beschriebenen Präparate sind ungewiß.

a) Präparat von v. Auwers (E I 17). Gibt ein bei 98—99° schmelzendes Phenylurethan (SKITA, *B.* **53**, 1798).

b) Von Skita als eine „cis-Form" bezeichnetes Präparat. *B.* Bei der Hydrierung von 5-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol oder von 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanon-(5) (Schmelzpunkt des Semicarbazons: 204°) bei Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig unter Druck, neben anderen Produkten (SKITA, *B.* **53**, 1800). — Kp_{760}: 191—193° (korr.); Kp_{17}: 84° (SK., *B.* **53**, 1800). D_4^{20}: 0,912; n_D^{20}: 1,463 (SK., *B.* **53**, 1795). — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd 1.2.4-Trimethyl-cyclohexen-(4) (E II **5**, 50) (SK., SCHNECK, *B.* **55**, 150). Die Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig ergibt 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanon-(5) (Schmelzpunkt des Semicarbazons: 204°) (SK., *B.* **53**, 1800). — Phenylurethan $C_{16}H_{23}O_2N$. F: 83,5° (SK., *B.* **53**, 1800).

c) Von Skita als eine „trans-Form" bezeichnetes Präparat. *B.* Bei der Reduktion von 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanon-(5) (Schmelzpunkt des Semicarbazons: 204°) mit Natrium und feuchtem Äther (SKITA, *B.* **53**, 1797, 1802). Beim Kochen des Hydrochlorids des bei 21° schmelzenden 5-Amino-1.2.4-trimethyl-cyclohexans mit Natriumnitrit in Wasser (SK., *B.* **53**, 1805). — Kp_{760}: 196° (korr.); Kp_{25}: 112°. D_4^{20}: 0,906. n_D^{20}: 1,461. — Gibt bei der Oyxdation mit Chromtrioxyd in Eisessig 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanon-(5) (Schmelzpunkt des Semicarbazons: 204°). — Phenylurethan $C_{16}H_{23}O_2N$. F: 95°.

21. ***1-Butyl-cyclopentanol-(1)*** $C_9H_{18}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Butylmagnesiumbromid auf Cyclopentanon in Äther (CHAVANNE, BECKER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 600; *C.* **1928** I, 1169). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 195,4—195,9°. $D_4^{14,86}$: 0,9022; $D_4^{19,6}$: 0,8989. $n_\alpha^{19,15}$: 1,4539; $n_D^{19,14}$: 1,4562; $n_\beta^{19,15}$: 1,4618; $n_\gamma^{19,15}$: 1,4663. — Liefert beim Erhitzen mit bei 100° getrocknetem Aluminiumsulfat auf 125—130° oder beim Leiten über auf 300° erhitztes Aluminiumoxyd 1-Butyl-cyclopenten-(1).

Allophanat $C_{11}H_{20}O_3N_2 = C_5H_8(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 181° (CHAVANNE, BECKER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 600; *C.* **1928** I, 1169).

22. ***[δ-Oxy-butyl]-cyclopentan, δ-Cyclopentyl-butylalkohol*** $C_9H_{18}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot[CH_2]_4\cdot OH$. *B.* Aus β-Cyclopentyl-äthylmagnesiumbromid und Äthylenoxyd in siedendem Äther (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — Kp_2: 88—92°. D_4^{20}: 0,9033. n_D^{20}: 1,4613.

23. ***1-Isobutyl-cyclopentanol-(1)*** $C_9H_{18}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Isobutylmagnesiumjodid auf Cyclopentanon in Äther (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 542; *C.* **1926** I, 75). — Kp_{20}: 87—88°. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in absol. Äther 1-Isobutyl-cyclopenten-(1).

24. ***1.2-Diäthyl-cyclopentanol-(1)*** $C_9H_{18}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH(C_2H_5)\\ H_2C\text{———}CH_2\end{matrix}\!\!>C(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Aus 1-Äthyl-cyclopentanon-(2) und Äthylmagnesiumbromid in Äther (CASE, REID, *Am. Soc.* **50**, 3064). — Kp_{46}: 101—102° (korr.). D_4^0: 0,9250; D_4^{25}: 0,9041. — Liefert beim Sättigen mit Jodwasserstoff und Erhitzen des Reaktionsgemisches mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure 1.2-Diäthyl-cyclopenten-(1).

25. ***[2-Oxy-hexyl-(2)]-cyclopropan, 2-Cyclopropyl-hexanol-(2), Methyl-butyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_9H_{18}O = \begin{matrix}H_2C\\ H_2C\end{matrix}\!\!>CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butylcyclopropylketon und Methylmagnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 155; *C.* **1927** I, 2983). — Kp_{752}: 182—183°; Kp_{196}: 120—121° D_4^{20}: 0,8745. n_α^{20}: 1,4425; n_D^{20}: 1,4451; n_β^{20}: 1,4505; n_γ^{20}: 1,4552.

26. ***[3-Oxy-hexyl-(3)]-cyclopropan, 3-Cyclopropyl-hexanol-(3), Äthyl-propyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_9H_{18}O = \begin{matrix}H_2C\\ H_2C\end{matrix}\!\!>CH\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (E I 17). *B.* Aus Äthylcyclopropylketon und Propylmagnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 156; *C.* **1927** I, 2983). — Kp_{770}: 182,0—182,5°. D_4^{20}: 0,8791. n_α^{20}: 1,4451; n_D^{20}: 1,4475; n_β^{20}: 1,4529; n_γ^{20}: 1,4574.

7. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{20}O$.

1. ***1-Butyl-cyclohexanol-(2)*** $C_{10}H_{20}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(OH)\\ CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$.

Methyläther, 2-Methoxy-1-butyl-cyclohexan $C_{11}H_{22}O = CH_3\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, entsteht in sehr geringer Menge neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 2-Methoxy-benzylaceton bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 426). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_8: etwa 85°.

2. ***1-Butyl-cyclohexanol-(4)*** $C_{10}H_{20}O = HO\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. Ist ein Gemisch von 2 Stereoisomeren (v. BRAUN, *A.* **472**, 75). — *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-butan in Gegenwart von Nickel im Autoklaven bei etwa 220° bis zur Aufnahme von etwas mehr als 6 Atomen Wasserstoff (v. B.). — Dünnflüssiges Öl von angenehmem Geruch. Kp_{15}: 120—122°. D_4^{20}: 0,9106. n_D^{15}: 1,4691. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure 1-Butyl-cyclohexanon-(4). — Die Phenylurethane der beiden stereoisomeren Formen schmelzen bei 42° und 124°.

Methyläther, 4-Methoxy-1-butyl-cyclohexan $C_{11}H_{22}O = CH_3\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 4-Methoxy-benzylaceton bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 431). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. $Kp_{0,35}$: 47°. D^{19}: 0,907. n_D^{19}: 1,4645.

3. ***[γ-Oxy-butyl]-cyclohexan, 1-Cyclohexyl-butanol-(3)*** $C_{10}H_{20}O = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot OH$ (E I 18). *B.* Neben anderen Produkten bei der katalytischen Hydrierung von 1-[4-Methoxy-phenyl]-butanol-(3) in Essigester (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 441), von Benzylaceton in Alkohol (KERN, SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1158) und von 2- oder 4-Methoxy-benzylaceton in Eisessig (F., *A. ch.* [10] **4**, 423, 435) in Gegenwart von Platinschwarz. — $Kp_{0,2}$: 61°; Kp_9: 107°; Kp_{14}: 112° (F., *A. ch.* [10] **4**, 435, 441); Kp_{18}: 115—116° (K., SH., A.). D^{17}: 0,906; D^{21}: 0,903; n_D^{17}: 1,4665; n_D^{21}: 1,464 (F., *A. ch.* [10] **4**, 435, 441).

4. ***[δ-Oxy-butyl]-cyclohexan, 1-Cyclohexyl-butanol-(4), δ-Cyclohexylbutylalkohol*** $C_{10}H_{20}O = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_4\cdot OH$. *B.* Aus β-Cyclohexyl-äthylmagnesiumbromid und Äthylenoxyd in siedendem Äther, später in siedendem Benzol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2388). — Kp_4: 103—104°. D_4^{25}: 0,9015. n_D^{25}: 1,4632.

5. ***1-sek.-Butyl-cyclohexanol-(2), 2-[2-Oxy-cyclohexyl]-butan*** $C_{10}H_{20}O = H_2C{<}{CH_2\cdot CH(OH) \atop CH_2\text{——}CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf 2-Amino-1-sek.-butyl-cyclohexan (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 392). — Kp: ca. 220°.

6. ***1-sek.-Butyl-cyclohexanol-(4), 2-[4-Oxy-cyclohexyl]-butan*** $C_{10}H_{20}O = HO\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Ist wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren (v. BRAUN, *A.* **472**, 72). — *B.* Durch Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel-Katalysatoren unter Druck auf 4-sek.-Butyl-phenol oder 4-[α-Methyl-α-propenyl]-phenol oberhalb 200° (v. BR., *A.* **472**, 72). oder auf 2.2-Bis-[4-oxy-phenyl]-butan bei 170° (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D. R. P. 478273; *Frdl.* **16**, 649). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{20}: 128° (v. B.). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 1-sek.-Butyl-cyclohexanon-(4) (v. B.). — Das Phenylurethan ist eine wachsartige Masse (v. B.).

7. ***1-Isobutyl-cyclohexanol-(1)*** $C_{10}H_{20}O = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 24). Kp_{20}: 100—103° (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, Nr. 9 [1925], 546).

8. ***1-Methyl-1-propyl-cyclohexanol-(2)*** $C_{10}H_{20}O = H_2C{<}{CH_2\cdot CH(OH) \atop CH_2\text{——}CH_2}{>}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Ist E I 18 als 1-Methyl-3-propyl-cyclohexanol-(2) beschrieben; zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. CORNUBERT, *A. ch.* [9] **16**, 153, 168; vgl. a. HALLER, Co., *Bl.* [4] **39**, 1621, 1724; **41**, 369; Co., LE BIHAN, *Bl.* [4] **41**, 1077, 1080; Co., HUMEAU, *Bl.* [4] **45**, 589. — *B.* Entsteht bei der Reduktion von 1-Methyl-1-propyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, *A. ch.* [9] **16**, 203). — Mentholartig riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 115° (korr.); $D_4^{25,2}$: 0,9146; $n_\alpha^{25,4}$: 1,4658; $n_D^{25,4}$: 1,4682; $n_\beta^{25,4}$: 1,4738 (Co.). — Das Phenylurethan ist eine viscose Flüssigkeit (Co.).

9. ***1-Methyl-3-propyl-cyclohexanol-(4)*** $C_{10}H_{20}O = H_2C{<}{CH_2\cdot CH(OH) \atop CH(CH_3)\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (E I 18). *B.* Entsteht bei der Reduktion von 1-Methyl-3-propyl-cyclohexanon-(4) mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, *A. ch.* [9] **16**, 206). — Mentholartig riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 112° (korr.). $D_4^{24,3}$: 0,8944. $n_\alpha^{25,3}$: 1,4576; $n_D^{25,3}$: 1,4600; $n_\beta^{25,3}$: 1,4658. — Phenylurethan $C_{17}H_{25}O_2N$. F: 115° (korr.).

10. ***1-Methyl-4-propyl-cyclohexanol-(3)*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\text{——}CH_2 \atop CH_2\cdot CH(OH)}{>}CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (vgl. H 24). Inaktives Präparat. *B.* Entsteht bei der Reduktion von inakt. 1-Methyl-4-propyl-cyclohexanon-(3) mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, *C. r.* **159** [1914], 78; *A. ch.* [9] **16**, 205). — Mentholartig riechende Flüssigkeit. Kp_{17}: 107—108° (korr.). $D_4^{25,2}$: 0,8944. $n_\alpha^{25,2}$: 1,4570; $n_D^{25,2}$: 1,4593; $n_\beta^{25,2}$: 1,4651. — Das Phenylurethan ist eine viscose Flüssigkeit.

E I 18, Z. 5—1 v. u. Der Artikel „1-Methyl-2 (oder 4)-propyl-cyclohexanol-(3) $C_{10}H_{20}O$" ist zu streichen.

11. ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexanol-(6), m-Menthanol-(6)*** $C_{10}H_{20}O = HO\cdot HC{<}{CH_2\text{——}CH_2 \atop CH(CH_3)\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Hydrierung von 6-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol in Gegenwart von Nickel (HENDERSON, SMEATON, *Soc.* **117**, 147) oder von 2.2-Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan in Gegenwart eines manganhaltigen Nickel-Katalysators bei 170—180° (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D. R. P. 478273; *Frdl.* **16**, 649). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{22}: 119—121° (H., S.). D_{20}^{20}: 0,9156; n_D^{20}: 1,4666 (H., S.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser (H., S.). — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexen-(5) (H., S.).

12. ***1-Methyl-3-[β-oxy-isopropyl]-cyclohexan, m-Menthanol-(9), β-[3-Methyl-cyclohexyl]-propylalkohol*** $C_{10}H_{20}O$ = $H_2C{<}\substack{CH_2\text{——}CH_2\\ CH(CH_3)\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von α-[3-Methyl-cyclohexyliden]-propionsäure-äthylester mit Natrium und siedendem Alkohol (BECHERER, *Helv.* **8**, 191). — Kp_{12}: 104—105°.

13. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(1), p-Menthanol-(1), tert. Carvomenthol*** $C_{10}H_{20}O$ = $\substack{CH_3\\ HO}{>}C{<}\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ (H 26; E I 19). *B.* Durch Verseifung des Acetats mit alkoh. Kalilauge (MAXWELL, *A. ch.* [9] **17**, 352). Aus salzsaurem Dihydrofencholenamin (Syst. Nr. 1594) mit Natriumnitrit und Salzsäure, neben anderen Produkten (M., *A. ch.* [9] **17**, 367). — Mentholartig riechende Flüssigkeit. Präparat aus dem Acetat: Kp_{22}: 101—102°; $D_4^{24,6}$: 0,9176; $n_\alpha^{24,6}$: 1,4536; $n_D^{24,6}$: 1,4620; $n_\beta^{24,6}$: 1,4679 (M., *A. ch.* [9] **17**, 352, 369). Präparat aus Dihydrofencholenamin: Kp_{13}: 100—102°; $D_4^{24,6}$: 0,9156; $n_\alpha^{24,6}$: 1,4596; $n_D^{24,6}$: 1,4620; $n_\beta^{24,6}$: 1,4679 (M., *A. ch.* [9] **17**, 367).

Acetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Chlor-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexan (E II **5**, 28) und Silberacetat in Eisessig (MAXWELL, *A. ch.* [9] **17**, 351, 368). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{19}: 90—92°; Kp_{22}: 110—112°. $D_4^{21,7}$: 0,9441. $n_\alpha^{21,7}$: 1,4553; $n_D^{21,7}$: 1,4554; $n_\beta^{21,7}$: 1,4613.

Nitrosochlorid des Acetats des γ-Terpineols $C_{12}H_{20}O_3NCl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}Cl\cdot NO$ (H 26) s. S. 69.

14. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(2), p-Menthanol-(2), Hexahydrocarvacrol, Carvomenthol, Tetrahydrocarveol*** $C_{10}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC{<}\substack{CH_2\text{——}CH_2\\ CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ (H 26; E I 19). In Anlehnung an die Nomenklatur der Menthole (s. u.) werden die 4 diastereoisomeren p-Menthanole-(2) als Carvomenthol, Neocarvomenthol, Isocarvomenthol und Neoisocarvomenthol bezeichnet (JOHNSTON, READ, *Soc.* **1935**, 1138; vgl. R., J., *Soc.* **1934**, 228). — *B.* Gemische von Stereoisomeren (vgl. J., R., *Soc.* **1935**, 1138) entstehen bei der Reduktion von 6-Nitro-l-α-phellandren (E II **5**, 87) mit Natrium und Alkohol (PAOLINI, *R. A. L.* [5] **30** II, 267, 315) und bei der Hydrierung von Carvacrol in Gegenwart von Nickel bei 180—190° (PAOLINI, *G.* **55**, 820), von d-Caron in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Platin(IV)-chlorid und kolloidalem Palladium unter Druck (IYER, SIMONSEN, *Soc.* **1926**, 2051), von d-Carvon in Gegenwart von Platin (PAOLINI, *R. A. L.* [5] **30** II, 373), wahrscheinlich auch bei der Hydrierung von p-Menthen-(1)-ol-(6) in Gegenwart von Nickel (PRILESHAJEW, WERSCHUK, Ж. **61**, 479; *C.* **1930** I, 209). — Eine vollkommene Trennung der Gemische bzw. eine Zuordnung zu den individuellen Stereoisomeren konnte von diesen Autoren nicht erzielt werden. Einige der Stereoisomeren wurden in reiner Form von JOHNSTON, READ (*Soc.* **1935**, 1138) nach verschiedenen Verfahren aus d-Carvon erhalten.

a) d-Carvomenthol. Kp_{14}: 101,8—102,0° (JOHNSTON, READ, *Soc.* **1935**, 1139). D_4^{13}: 0,9056. n_D^{13}: 1,4650; n_D^{17}: 1,4629. $[\alpha]_D^{13}$: +27,7°.

b) l-Neocarvomenthol. Kp_{18}: 102° (JOHNSTON, READ, *Soc.* **1935**, 1141). D_4^{20}: 0,9012. n_D^{20}: 1,4632. $[\alpha]_D^{21}$: —41,7°.

c) l-Isocarvomenthol. Kp_{17}: 106° (JOHNSTON, READ, *Soc.* **1935**, 1142). D_4^{20}: 0,9109. n_D^{14}: 1,4683. n_D^{20}: 1,4662; $[\alpha]_D^{16}$: —17,7°.

d) l-Neoisocarvomenthol. Erstarrt nicht bei —25° (JOHNSTON, READ, *Soc.* **1935**, 1142). D_4^{20}: 0,9102. n_D^{15}: 1,4689; n_D^{20}: 1,4676. $[\alpha]_D^{17}$: —34,7°.

15. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3), p-Menthanol-(3), Hexahydrothymol, Menthol*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC{<}\substack{CH_2\text{——}CH_2\\ CH_2\cdot CH(OH)}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. Über die Konfiguration der als Menthol, Neomenthol, Isomenthol und Neoisomenthol bezeichneten 4 diastereoisomeren p-Menthanole-(3) vgl. VAVON, COUDERC, *C. r.* **179**, 408;

CH_3—¦—H	CH_3—¦—H	CH_3—¦—H	CH_3—¦—H
HO—¦—H	H—¦—OH	HO—¦—H	H—¦—OH
H—¦—C_3H_7	C_3H_7—¦—H	C_3H_7—¦—H	H—¦—C_3H_7
I.	II.	III.	IV.
l-Menthol	d-Isomenthol	d-Neoisomenthol	d-Neomenthol

V., *Bl.* [4] **39**, 666, 672; ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2301; HORIUCHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11** [1928], 180; READ, GRUBB, *Soc.* **1934**, 1781; KEATS, *Soc.* **1937**, 2003; MALCOLM, READ, *Soc.* **1939**, 1038; HÜCKEL, NIGGEMEYER, *B.* **72** [1939], 1355. Von READ, GRUBB (*Soc.* **1934**, 315, 1780; vgl. READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* **1927**, 1278) wird wahrscheinlich gemacht, daß Menthol und Menthylamin, Neomenthol und Neomenthylamin usw. identische Konfiguration besitzen. Zur genetischen Verknüpfung von l-Menthol mit d-Brenzweinsäure (E II **2**, 568) vgl. v. BRAUN, JOSTES, *B.* **59**, 1445. — Literatur über p-Menthanole-(3) s. bei READ, *Chem. Reviews* **7** [1930], 1, 36; J. L. SIMONSEN, The terpenes, Bd. I [Cambridge 1931], S. 200—216.

a) ***l-Menthol, natürliches Menthol*** $C_{10}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC{<}\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\ CH_2\cdot CH(OH)\end{matrix}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ (H 28; E I 20), Konfiguration entsprechend Formel I auf S. 39.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Mentholgehalt von Pfefferminzölen aus Nordamerika: JOHNSON, WILKES, *J. am. pharm. Assoc.* **12**, 784; *C.* **1924** I, 518; KREMERS, *Am. J. Pharm.* **97**, 662; *Perfum. essent. Oil Rec.* **16**, 410; *C.* **1926** I, 1308; II, 1209; aus Westaustralien: PARRY, *Perfum. essent. Oil Rec.* **15**, 188; *C.* **1925** I, 2474. Pfefferminzöl aus in Lettland kultivierter Pfefferminze zeigt nach Frosteinwirkung erhöhten Mentholgehalt (SWIRLOWSKY, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 190; *C.* **1924** I, 921). Über den Zusammenhang zwischen Mentholbildung und Erbanlagen bei Minzen vgl. SCHÜRHOFF, *Ar.* **1929**, 525. Einfluß der Bodenacidität auf den Mentholgehalt des Pfefferminzöls: DEEL, DEEL, *Bl.* [4] **37**, 453.

B. Bei der Hydrierung von l-Isopulegol (vgl. SHORT, READ, *Soc.* **1939**, 1307) in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Wasser (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1253) oder von Platinschwarz in Eisessig (HORIUCHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 195; *C.* **1928** II, 1326). Entsteht neben anderen Produkten aus l-Menthon bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Blei- oder Zinnkathoden (MATSUI, SHIMIZU, *Ber. Schimmel* **1922**, 157; *C.* **1922** IV, 764; SCHALL, KIRST, *Z. El. Ch.* **29**, 540); bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Äther, Essigsäure oder Alkohol (VAVON, COUDERC, *C. r.* **179**, 405; *Bl.* [4] **39**, 672) und beim Kochen mit Aluminiumisopropylat-Lösung (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2303) oder Natriumisoamylat-Lösung (PONNDORF, *Z. ang. Ch.* **39**, 141). Zur Bildung bei der Reduktion von Pulegon mit Natrium und Alkohol (E I 20) vgl. SIMMICH, *Pharm. Ztg.* **72**, 1306; *C.* **1927** II, 2747; über Bildung durch Reduktion von Pulegon mit Natrium-Kalium-Legierung und Wasser in Äther vgl. SPINNER, *Riechstoffind.* **1926**, 161; *C.* **1926** II, 3081; vgl. a. SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1927**, 139; *C.* **1927** II, 1519. Man erwärmt dl-Menthol mit α-Acetobromglucose und Chinolin auf 100°, verseift das entstandene Gemisch von Acetaten mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 60° und kocht das durch Krystallisation abgetrennte [l-Menthol]-α-d-glucopyranosid mit 1n-Schwefelsäure (NEUBERG, JACOBSOHN, WAGNER, *Fermentf.* **10**, 509, 512, 519; *C.* **1929** II, 2050). Tritt bei der Spaltung von dl-Menthol-β-d-glucopyranosid mit Emulsin gegen Ende der Reaktion als Hauptprodukt auf (N., J., W., *Fermentf.* **10**, 521). Zur Bildung aus dl-Menthol durch Umsetzung mit α-Acetobromglucose und Silbercarbonat vgl. N., J., W., *Fermentf.* **10**, 497, 507.

Darst. Man behandelt verseiftes Pfefferminzöl mit der berechneten Menge einer Lösung von Borsäure in Essigsäureanhydrid, trennt durch Vakuumdestillation flüchtige Beimengungen ab, zerlegt die zurückgebliebenen Borate mit Sodalösung und destilliert mit Wasserdampf (DEPPE Söhne, ZEITSCHEL, D. R. P. 444640; *C.* **1927** II, 505; *Frdl.* **15**, 408; vgl. Z., SCHMIDT, *B.* **59**, 2302). Man erwärmt rohes Pfefferminzöl mit Borsäureanhydrid bei geringem Vakuum so lange auf 80—100°, als noch Wasser abgespalten wird, und behandelt weiter wie oben (DEPPE S., Z., D. R. P. 448419; *C.* **1927** II, 1900; *Frdl.* **15**, 410). Gewinnung aus ukrainischem Pfefferminzöl: EIDERMANN, *Farmac. Ž. Charkov* **1928** Nr. 1/2, S. 35; *C.* **1928** II, 2355; GUSHOWSKAJA, GEISER, *Ukr. chemič. Ž.* **4**, Techn. Teil, S. 31; *C.* **1929** II, 2269.— Die Trennung von d-Neomenthol kann über die sauren Succinate (VAVON, COUDERC, *C. r.* **179**, 406; *Bl.* [4] **39**, 672) oder die sauren Phthalate erfolgen (PHILIPS, *Soc.* **127**, 2584; ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2303).

Physikalische Eigenschaften.

Röntgenogramm von festem und flüssigem Menthol: HERZOG, JANCKE, *Z. Phys.* **45**, 198; *C.* **1928** I, 639. F: 41,6° (korr.) (WINKLER, *Ar.* **1928**, 49); 42—43° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2302). Kp_{760}: 216,4° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 287), 216° (Z., SCH.). D_{20}^{15}: 0,900; n_D^{27}: 1,4541 (Z., SCH.). Lichtabsorption im Ultrarot bis 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of Infra-red Spectra [Washington 1905], S. 164. $[\alpha]_D^{18}$: —49,5° (Alkohol; p = 5) (RULE, SMITH, *Soc.* **127**, 2191); $[\alpha]_D^{25}$: —47,2° (Benzol) (DASANNACHARYA, *Am. Soc.* **46**, 1629); $[\alpha]_D^{21}$: —48,5° (Z., SCH.). Löslichkeit in flüssigem Schwefeldioxyd und flüssigem Ammoniak: DE CARLI, *G.* **57**, 351. Einfluß auf die Koagulationsgeschwindigkeit von Arsen-

trisulfid-Solen, Gummiguttsuspensionen und Mastixsuspensionen durch Elektrolyte: Boutaric, Semelet, *Rev. gén. Colloïdes* **4**, 268; *C.* **1927** I, 40. Thermische Analyse der binären Systeme mit 4-Jod-diphenyl (Eutektikum, F: 41,5° bei ca. 95 Mol-% Menthol): Pfeiffer, Schmitz, Inoue, *J. pr.* [2] **121**, 80; mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon: Pf., *A.* **440**, 280; mit Antipyrin: Angeletti, *Giorn. Farm. Chim.* **77**, Nr. 4, S. 27; *C.* **1928** I, 2845; mit Sarkosinanhydrid: Pf., Angern, *H.* **154**, 284. Wärmetönung beim Lösen in Benzol, Alkohol und Äther: Gehlhoff, *Ph. Ch.* **98**, 254. Menthol enthaltende binäre azeotrope Gemische s. in der untenstehenden Tabelle. Oberflächenspannung der wäßr. Lösung bei 16°: Edwards, *Soc.* **127**, 746. Über das „Tanzen" auf einer Wasser-Oberfläche (E I 21) vgl. Marcelin, *Ann. Physique* [10] **4**, 522; Zahn, *R.* **45**, 790. Randwinkel gegen Wasser und Luft: Nietz, *J. phys. Chem.* **32**, 261.

Menthol enthaltende binäre azeotrope Gemische.

Komponente	Kp_{760} 0	Gew.-% Menthol	Komponente	Kp_{760} 0	Gew.-% Menthol
1.4-Dibrom-benzol [7])	215,4	57	β-Phenyl-äthyl-alkohol [1])	215,15	70
Nitrobenzol [1])	208,35	32,7	Äthylenglykol [2])	188,55	48,5
2-Nitro-toluol [6])	214,75	66	Acetamid [3])	205,5	ca. 73
4-Nitro-toluol [4])	216,3	97	Benzylacetat [1])	ca. 213,5	26,5
1.3.5-Triäthyl-benzol [5])	214	ca. 55	Diäthylsuccinat [3])	215	
Naphthalin [1])	215,15	74,5	Methylsalicylat [1])	216,25	85
4-Chlor-phenol [1])	223,5	42,5	Diäthylanilin [3])	214,5	ca. 60

[1]) Lecat, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 287, 288, 290, 292. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 110. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I, 151, 154. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 18. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 57. — [6]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 119. — [7]) L., *R.* **47**, 16.

Chemisches Verhalten.

Die Mengen an teilweise inaktiviertem, schwach rechtsdrehendem p-Menthen-(3) (E II 5, 52), Thymol und Menthon (Gemisch von l-Menthon und d-Isomenthon), die beim Leiten von Menthol über Kupfer bei 250—330° entstehen, hängen weitgehend von der Art ab, in der der Katalysator hergestellt wird (Komatsu, Kurata, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **8** [1925], 35, 147; Hara, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 416; *C.* **1926** II, 2658; Hiraidzumi, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 255; *C.* **1927** II, 1691; Treibs, Schmidt, *B.* **60**, 2339). Beim Leiten von Menthol über Nickel bei 280° entstehen Thymol, l-Menthon und d-Isomenthon (Tr., Sch.). Menthol wird beim Leiten über Thoriumoxyd bei 400° (Ko., Ku., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 165; *C.* **1928** II, 1326), beim Erhitzen mit japanischer saurer Erde auf 180—195° (Ono, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 250; *C.* **1927** I, 1004) und bei der Destillation mit $^{1}/_{10}$ Gew.-Tl. krystallisierter Phosphorsäure (Bodroux, *A. ch.* [10] **11**, 575) in der Hauptsache zu p-Menthen dehydratisiert; die Wasserabspaltung erfolgt bedeutend schwerer als bei Neomenthol (vgl. a. Zeitschel, Schmidt, *B.* **59**, 2299, 2305). Kochen mit Zimtaldehyd und Aluminiumisopropylat ergibt l-Menthon und Zimtalkohol (Ponndorf, *Z. ang. Ch.* **39**, 141). Menthol erlangt durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in Gegenwart von Sauerstoff die Fähigkeit, die photographische Platte zu schwärzen (Hamano, *Bio. Z.* **163**, 441). Beim Eintragen von Natrium in geschmolzenes Menthol und allmählichen Erhitzen der Natriumverbindung auf 300° entsteht Menthon neben sehr geringen Mengen Thymol; Erhitzen über 300° liefert vorwiegend Thymol (Cusmano, *R. A. L.* [6] **4**, 385). Menthol liefert beim Kochen mit 9 Mol Salzsäure (D: 1,178) sek. Menthylchlorid (E II 5, 28) (Norris, Mulliken, *Am. Soc.* **42**, 2097). Die Einw. von Phosphortrichlorid in Äther + Pyridin ergibt fast quantitativ Tri-l-menthyl-phosphit; bei der Reaktion mit Phosphortrichlorid in Petroläther in Abwesenheit von Pyridin entstehen daneben geringe Mengen sek. Menthylchlorid und andere Produkte (Milobedzki, Kolitowska, *Roczniki Chem.* **6**, 70, 77, 79; *C.* **1926** II, 2898; vgl. Hückel, Frank, *A.* **477** [1930], 147; Mi., Renc, *Roczniki Chem.* **11**, 834; *C.* **1932** II, 1167). Beim Erwärmen von Menthol mit Phosphortrichlorid auf 80° wird p-Menthen-(3) gebildet (Robertson bei Read, Reid, *Soc.* **1928**, 1493 Anm.). Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf eine Lösung von Natriummentholat in Toluol entsteht fast quantitativ Tri-l-menthyl-phosphat; dieses bildet sich in geringerer Ausbeute bei der Umsetzung von Menthol mit Phosphoroxychlorid in Petroläther oder Äther + Pyridin (Mi., Ko.) oder neben sek. Menthylchlorid (Mi., Ko.) sowie p-Menthen (Zeitschel, Schmidt, *B.* **59**, 2305) bei der Umsetzung von Menthol mit Phosphorpentachlorid in Petroläther. Einw. von Thionylchlorid: Z., Sch.

Beim Erwärmen von Natriummentholat mit Kaliumhydroxyd und Chloroform entsteht ein Produkt der annähernden Zusammensetzung $C_{11}H_{20}OCl_2$ (FERNÁNDEZ, *An. Soc. españ.* **26**, 36; *C.* **1928** I, 2502). Beim Erhitzen von Menthol mit Natriumäthylat auf 150—160° in einer Wasserstoff-Atmosphäre wird Äthylalkohol frei (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 883, 887). Wärmetönung bei der Addition von Magnesium-jodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 744. Die Einw. von Phosphorsäure-triphenylester-dichlorid auf Menthol in Petroläther ergibt sek. Menthylchlorid, Phosphorsäure-triphenylester und andere Produkte (MILOBEDZKI, KOLITOWSKA, *Roczniki Chem.* **6**, 89; *C.* **1926** II, 2898). Bei längerem Belichten einer Lösung von Menthol in Aceton entsteht 1-Methyl-4-isopropyl-3-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(3) (SCAGLIARINI, SALADINI, *G.* **58**, 138). Die Veresterung mit Essigsäure und Buttersäure bei 109°, mit salzsäurehaltiger Essigsäure bei 40° (VAVON, COUDERC, *C. r.* **179**, 406; *Bl.* [4] **39**, 672) und mit schwefelsäurehaltiger Essigsäure auf dem Wasserbad oder beim Sieden (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2299, 2304) verläuft bei l-Menthol bedeutend schneller als bei d-Neomenthol; entsprechend werden die l-Menthylester rascher verseift als die d-Neomenthylester (V., C.; Z., SCH.). Geschwindigkeit der Umesterung verschiedener Ester mit Menthol: SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 883, 2052; DASANNACHARYA, *Am. Soc.* **46**, 1635.

Biochemisches Verhalten; Verwendung; Analytisches.

Menthol wird im Organismus von Menschen und Hunden in starkem Maße abgebaut; nur ein geringer Teil findet sich im Harn als [l-Menthol]-β-d-glucuronsäure (H **31**, 268) (QUICK, *J. biol. Chem.* **74**, 333; **80**, 538). Über physiologische Wirkungen vgl. SEEL, *Ar. Pth.* **122**, 338; *C.* **1928** I, 376; vgl. a. GOLDSCHEIDER, JOACHIMOGLU, *Pflügers Arch. Physiol.* **206**, 330; *C.* **1925** I, 545; RIKL, *Ar. Pth.* **133**, 195; *C.* **1928** II, 1123; STRANSKY, *Bio. Z.* **155**, 278. Einfluß von Menthol in Lösung oder Dampfform auf die Keimung von Samen und das Wachstum von Pflanzen: SIGMUND, *Bio. Z.* **146**, 395; NĚMEC, STRAŇÁK, *Bio. Z.* **104**, 202. Bactericide Wirkung: PENFOLD, GRANT, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **58**, 122; *C.* **1926** I, 3634; MOREL, ROCHAIX, SEVELINGE, *C. r. Soc. Biol.* **98**, 47; *Parf. mod.* **21**, 163; *C.* **1928** I, 2950; II, 2198; SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 134; *C.* **1925** I, 2699; COURMONT, MOREL, BAY, *Parf. mod.* **21**, 161; *C. r. Soc. Biol.* **99**, 1742; *C.* **1928** II, 2198; **1929** I, 76.

Eine feste Lösung von Jod in Menthol kann als Ersatz für Jodtinktur dienen (Chemia A. G., v. DALMADY, D. R. P. 389778; *C.* **1924** I, 2801; *Frdl.* **14**, 1233).

Zur Prüfung von Menthol auf Reinheit vgl. THOMAS, UNGER, *Ar.* **1926**, 601. Farbreaktionen mit Ammoniak (nach Eindampfen mit Salpetersäure), Chloroform + Schwefelsäure und Chloroform + Acetanhydrid + Schwefelsäure: GALLAVIELLE, PORTES, CRISTOL, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 71; *C.* **1921** IV, 6; mit Antimonpentachlorid: STEINLE, KAHLENBERG, *J. biol. Chem.* **67**, 455; mit Aldehyden und Saccharose in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68**, 579; *C.* **1927** II, 2522; **1928** I, 1587. Mikrochemische Bestimmung des Mentholgehalts in Pfefferminzöl: FIGDOR, *Am. J. Pharm.* **98**, 160; *C.* **1926** I, 3420.

Das α-Naphthylurethan schmilzt bei 126° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2302).

[l-Menthol]-β-d-glucuronsäure s. Syst. Nr. 4753 E (vgl. H **31**, 268).

Funktionelle Derivate des l-Menthols.

Ameisensäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-formiat $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CHO$ (H 32; E I 21). *B.* Aus 1 Mol l-Menthol und 2 Mol Ameisensäure unter Zusatz von 2—3 Vol.-% Schwefelsäure bei ca. 100—110° (SENDERENS, ABOULENC, *A. ch.* [9] **18**, 184). Aus Menthol-magnesiumjodid $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot MgI$ und Äthylformiat in siedendem Äther (STADNIKOW, *B.* **57**, 2). — F: +9° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2302). Kp_{760}: 222—223° (Z., SCH.); $Kp_{750-755}$: 218° (SE., A.). D_{15}^{15}: 0,940 (Z., SCH.). α_D: —75° (Z., SCH.).

Essigsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-acetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 32; E I 21). *B.* Aus 1 Mol l-Menthol und 2 Mol Essigsäure unter Zusatz von 2—3 Vol.-% Schwefelsäure bei ca. 100—110° (SENDERENS, ABOULENC, *A. ch.* [9] **18**, 184). Durch Erhitzen von l-Menthol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2302, 2305 Anm. 19; NEKRASOWA, *Ar.* **1928**, 596). Aus l-Menthol und Acetanhydrid unter Zusatz von 0,3% konz. Schwefelsäure bei 150° (N.). Durch Erwärmen von Mentholmagnesiumjodid in Äther mit Äthylacetat (STADNIKOW, *B.* **57**, 2). — Kp_{760}: 228° (Z., SCH.); $Kp_{750-755}$: 224° (SE., A.); Kp_{40}: 131° (ST.). D_{15}^{15}: 0,930 (Z., SCH.); D^{20}: 0,926 (N., *Ar.* **1928**, 597). n_D^{20}: 1,4456 (Z., SCH.). α_D: —72,6° (Z., SCH.), —79,2° (ST.). Ist mit 95%igem Alkohol in allen Verhältnissen mischbar (N.). — Beim Oxydieren mit Chromtrioxyd in Eisessig und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Semicarbazid entsteht das Semicarbazon des Acetats eines Oxyketons $C_9H_{16}O_2$ (Syst. Nr. 739) (MURAYAMA, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 87; *C.* **1928** II, 653). Verseifungsgeschwindigkeit in 0,5 n-alkoh. Kalilauge bei 33° und 99—100°: N. Kondensiert sich mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumdraht zu 4-Dimethylamino-zimtsäure-l-menthylester (MCCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* **49**, 455).

[l-Menthyl]-propionat $C_{13}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (H 33; E I 22). *B.* Aus 1 Mol l-Menthol und 2 Mol Propionsäure unter Zusatz von 2—3 Vol.-% Schwefelsäure bei ca. 100—110° (SENDERENS, ABOULENC, *A. ch.* [9] **18**, 184). — $Kp_{750-755}$: 237—239°.

[l-Menthyl]-butyrat $C_{14}H_{26}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (H 33; E I 22). *B.* Aus 1 Mol l-Menthol und 2 Mol Buttersäure unter Zusatz von 2—3 Vol.-% Schwefelsäure bei ca. 100—110° (SENDERENS, ABOULENC, *A. ch.* [9] **18**, 184). — $Kp_{750-755}$: 253—254° (S., A.); $Kp_{8,3}$: 115—115,8° (DASANNACHARYA, *Am. Soc.* **46**, 1629). $[\alpha]_D^{20}$: —69,5° (D.). —Geschwindigkeit der Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 30°: D., *Am. Soc.* **46**, 1634.

[l-Menthyl]-isobutyrat $C_{14}H_{26}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ (H 33). *B.* Aus 1 Mol l-Menthol und 2 Mol Isobuttersäure unter Zusatz von 2—3 Vol.-% Schwefelsäure bei ca. 100—110° (SENDERENS, ABOULENC, *A. ch.* [9] **18**, 184). — $Kp_{750-755}$: 244—246°.

Methyläthylbromessigsäure-l-menthylester $C_{15}H_{27}O_2Br = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CBr(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Methyläthylbromessigsäure mit l-Menthol in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (WAGNER-JAUREGG, *M.* **53/54**, 811). — $Kp_{15,5}$: 153—154°. $[\alpha]_D$: —55,6° (Alkohol; c = 1,5).

[l-Menthyl]-isovalerianat (Validol) $C_{15}H_{28}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 33; E I 22). *B.* Aus 1 Mol l-Menthol und 2 Mol Isovaleriansäure unter Zusatz von 2—3 Vol.-% Schwefelsäure bei ca. 100—110° (SENDERENS, ABOULENC, *A. ch.* [9] **18**, 184). — $Kp_{750-755}$: 260—262°. D^{15}: 0,9089; n_D^{20}: 1,4481 (RECLAIRE, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **10**, 190; *C.* **1924** II, 2616). α_D: —55,1° (R.). — Geschwindigkeit der Verseifung mit 1n- und 2n-alkoh. Kalilauge: R.; mit 0,5 n-alkoh. Kalilauge bei 36° und 99—100°: NEKRASOWA, *Ar.* **1928**, 598. — Bactericide Wirkung: PENFOLD, GRANT, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **58**, 123; *C.* **1926** I, 3634. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1304. — Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 296.

α-Brom-isovaleriansäure-l-menthylester $C_{15}H_{27}O_2Br = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$ (H 33). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1305.

Methyl-isopropyl-bromessigsäure-l-menthylester $C_{16}H_{29}O_2Br = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CBr(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-isopropyl-bromessigsäure-bromid mit l-Menthol auf 80° (WEIL, LANGIERTOWNA, KASSUR, *Roczniki Chem.* **9**, 467; *C.* **1929** II, 1912). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 173—175°. Löst sich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Wird an der Luft gelb.

Äthyl-isopropyl-bromessigsäure-l-menthylester $C_{17}H_{31}O_2Br = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Äthyl-isopropyl-bromessigsäure-bromid mit l-Menthol (WEIL, LANGIERTOWNA, KASSUR, *Roczniki Chem.* **9**, 467; *C.* **1929** II, 1912). — Kp_{11}: 161°. — Wird an der Luft grün.

Laurinsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-laurat $C_{22}H_{42}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Lauroylchlorid mit l-Menthol (BRAUNS, *Am. Soc.* **42**, 1479). — Flüssigkeit. D_4^{20}: 0,8915. $[\alpha]_D^{20}$: —46,07° (unverdünnt).

Myristinsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-myristat $C_{24}H_{46}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{12}\cdot CH_3$ (E I 23). F: 21—22° (BRAUNS, *Am. Soc.* **42**, 1479). D_4^{20}: 0,882. $[\alpha]_D^{20}$: —42,3°.

Palmitinsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-palmitat $C_{26}H_{50}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$ (E I 23). F: 32° (BRAUNS, *Am. Soc.* **42**, 1479). D_4^{20}: 0,8848. $[\alpha]_D^{20}$: —39,10° (unverdünnt). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Stearinsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-stearat $C_{28}H_{54}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$ (H 34; E I 23). F: 38—39° (BRAUNS, *Am. Soc.* **42**, 1479). D_4^{45}: 0,8665. $[\alpha]_D^{45}$: —36,60° (unverdünnt). Leicht löslich in Alkohol.

Arachinsäure-l-menthylester $C_{30}H_{58}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{18}\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Arachinsäurechlorid mit l-Menthol (BRAUNS, *Am. Soc.* **42**, 1480). — Wurde nicht rein erhalten. Prismen (aus Alkohol). F: 55°. D_4^{55}: 0,8566. $[\alpha]_D^{55}$: —30,6° (unverdünnt).

Cerotinsäure-l-menthylester $C_{36}H_{70}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot C_{25}H_{51}$ oder $C_{37}H_{72}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot C_{26}H_{53}$. *B.* Aus Cerotinsäurechlorid und l-Menthol in Pyridin bei 100° (GRASSOW, *Bio. Z.* **148**, 66). — Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 43—44°. Fast unlöslich in Methanol, in der Wärme leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

Acrylsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-acrylat $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Acrylsäure und l-Menthol in Gegenwart von Schwefelsäure, neben anderen Produkten (MOUREU, MURAT, TAMPIER, *C. r.* **172**, 1269; *A. ch.* [9] **15**, 249). — Etwas viscoses, pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{18}: 128°. D_4^0: 0,9378; D_4^{15}: 0,9310. n_D^{15}: 1,4624. — Addiert 2 Atome Brom.

Crotonsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-crotonat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$ (H 34; E I 23). $Kp_{9,5}$: 124—125° (DASANNACHARYA, *Am. Soc.* **46**, 1629). $[\alpha]_D^{15}$: —84,5°; $[\alpha]_D^{25}$: —84,0°; $[\alpha]_D^{45}$: —83,5°. — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 30°: D., *Am. Soc.* **46**, 1634.

Oxalsäure-di-l-menthylester, Di-l-menthyl-oxalat $C_{22}H_{38}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (H 35; E I 23). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erwärmen von Oxalsäurediäthylester mit l-Menthol in Gegenwart von wenig Natrium unter 10—30 mm Druck auf 70—80° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 886). In guter Ausbeute beim Erhitzen von Oxalsäure mit l-Menthol und wenig konz. Schwefelsäure (SH., C.). — Prismen (aus Alkohol). F: 68°. Kp_{10}: 223—225° (SH., C.). $[\alpha]_D^{14}$: —100° (Alkohol; c = 1) (SH., C.); $[\alpha]_D$: —104,8°; $[\alpha]_{5461}$: —124,6°; $[\alpha]_{4358}$: —209,0° (Chloroform; c = 5) (HALL, *Soc.* **123**, 112). — Spaltet beim Erhitzen mit Ammoniak auf 150° l-Menthol ab (SH., C.).

Malonsäure-mono-l-menthylester, Mono-l-menthyl-malonat $C_{13}H_{22}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Malonsäure-monoäthylester mit l-Menthol in Gegenwart von Natrium auf 90° bei 15—30 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2055). Durch allmählichem Zusatz von 1 Mol Natriumäthylat-Lösung zu einer Lösung von Malonsäure-di-l-menthylester in 96%igem Alkohol bei 0° (RULE, SMITH, *Soc.* **127**, 2192; R., HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1357). — Tafeln (aus Äthylacetat). F: 58,5—59° (R., SM.). $D_4^{59,5}$: 1,0238; $D_4^{90,5}$: 1,0008 (R., SM.). $[\alpha]_D^{59,5}$: —65,65°; $[\alpha]_D^{90,5}$: —65,1° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{19}$: —64,1° (Benzol; c = 5 bis 20) R., SM.); $[\alpha]_D^{15}$: —46,8° (Alkohol; c = 1,5) (SH., C.). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 59,5° und 90,5° und der Lösung in Benzol bei 19° für λ = 589,3 bis 435,8 mμ: R., SM., *Soc.* **127**, 2193; der Lösungen in Alkohol, Chloroform und Natronlauge bei 20° für λ = 670,8—435,8 mμ: R., H., P., *Soc.* **1928**, 1360.

Malonsäure-di-l-menthylester, Di-l-menthyl-malonat $C_{23}H_{40}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (H 35). *B.* Beim Erhitzen von l-Menthol mit Malonsäure in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure auf 110° (HALL, *Soc.* **123**, 109) oder mit Malonylchlorid in Gegenwart von Pyridin auf 100° (RULE, SMITH, *Soc.* **127**, 2192). — F: 61—62°; Kp_1: 169—170° (H.). D_4^{76}: 0,9443; $D_4^{95,5}$: 0,9292; $D_4^{112,5}$: 0,9149; $D_4^{127,5}$: 0,9026 (H.). $[\alpha]_D^{80}$: —70,4° (unverdünnt); $[\alpha]_D$: —81,1° (Chloroform; c = 5) (H.). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 69° und 129° für λ = 589,3—435,8 mμ: H.; der 5%igen Lösung in Chloroform bei Zimmertemperatur für λ = 589,3—435,8 mμ: H., R., S.

Cyanessigsäure-l-menthylester $C_{13}H_{21}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$ (H 35; E I 23). $D_4^{91,3}$: 0,9406 (RULE, SMITH, *Soc.* **127**, 2192). $[\alpha]_D^{91,3}$: —78,1° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{19,2}$: —78,0° (Benzol; c = 5); $[\alpha]_D^{21,8}$: —83,8° (Chloroform; c = 5). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 91,3° und der Lösungen in Chloroform und Benzol zwischen 17,0° und 21,8° für λ = 589,3—435,8 mμ: R., S.

Bernsteinsäure-mono-l-menthylester, Mono-l-menthyl-succinat $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 35; E I 23). *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäuremonomethylester und l-Menthol in Gegenwart von Natrium auf 90—100° bei 17—20 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2056). Zur Bildung nach ARTH (*A. ch.* [6] **7** [1886], 483) vgl. RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1369; NEKRASOWA, *Ar.* **1928**, 596. — $[\alpha]_D^{17}$: —61,0° (Alkohol; c = 0,5) (SH., C.); $[\alpha]_D$: —70,2° (Benzol; c = 5) (R., H., P.). — Geschwindigkeit der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 19—22° und bei 50°: VAVON, COUDERC, *C. r.* **179**, 407; *Bl.* [4] **39**, 672. — Natriumsalz. $[\alpha]_{5461}^{15}$: —7,0° (Wasser; c = 5) (R., H., P., *Soc.* **1928**, 1360).

Bernsteinsäure-di-l-menthylester, Di-l-menthyl-succinat $C_{24}H_{42}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (H 35; E I 23). *B.* Aus l-Menthol und Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 110° (NEKRASOWA, *Ar.* **1928**, 596). — F: 62° (N.), 63° (HALL, *Soc.* **123**, 109). Kp_2: 200—205° (H.). D_4^{71}: 0,9469; D_4^{97}: 0,9249; $D_4^{114,5}$: 0,9111; $D_4^{134,5}$: 0,9038 (H.). $[\alpha]_D^{80}$: —77,32° (unverdünnt); $[\alpha]_D$ (bei Zimmertemperatur): —89,7° (Chloroform; c = 5) (H.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 80° und 139° für λ = 589,3—435,8 mμ und der 5%igen Lösung in Chloroform bei Zimmertemperatur für λ = 589,3—435,8 mμ: H. 100 Tle. Alkohol lösen 6,88 Tle. (N.). — Verseifungsgeschwindigkeit in 0,5n-alkoh. Kalilauge bei 34—35° und 99—100°: N., *Ar.* **1928**, 597.

Glutarsäure-mono-l-menthylester, Mono-l-menthyl-glutarat $C_{15}H_{26}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch partielle Verseifung von Glutarsäure-di-l-menthylester mit der berechneten Menge Natriumäthylat-Lösung (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1357). — Sirup. $D^{21,0}$: 1,0318; $D^{60,2}$: 1,0046. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz bei 21° und 60,2° und der Lösungen in Chloroform, Alkohol, Benzol und wäßr. Natronlauge zwischen 15° und 19,5° für λ = 670,8—435,8 mμ: R., H., P.

Glutarsäure-di-l-menthylester, Di-l-menthyl-glutarat $C_{25}H_{44}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (H 35). F: 45—46° (HALL, *Soc.* **123**, 109). Kp_1: 180—183°. D_4^t zwischen 60° (0,9491) und 120° (0,9021): H., *Soc.* **123**, 112. $[\alpha]_D^{80}$: —75,4° (unverdünnt);

$[\alpha]_D$ (bei Zimmertemperatur): —84,1° (Chloroform; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 61° und 134° und der Lösung in Chloroform bei Zimmertemperatur für λ = 589,3—435,8 mμ: H.

Adipinsäure-mono-l-menthylester $C_{16}H_{28}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch partielle Verseifung von Adipinsäure-di-l-menthylester mit der berechneten Menge Natriumäthylat-Lösung (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1358). — Sirup. D^{20}: 1,0252; D^{60}: 0,9959. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz bei 20° und 60° und der Lösungen in Chloroform, Alkohol, Benzol, wäßriger und alkoholischer Natronlauge zwischen 16,0° und 19,5° für λ = 670,8—435,8 mμ: R., H., P.

Adipinsäure-di-l-menthylester $C_{26}H_{46}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (H 35). F: 63—64° (HALL, *Soc.* **123**, 109), 62,5—63,5° (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1358). Kp_1: 190° bis 194° (HALL). $D_4^{74,5}$: 0,9337; $D_4^{91,5}$: 0,9196; $D_4^{110,5}$: 0,9059; $D_4^{125,5}$: 0,8939 (HALL). $[\alpha]_D^{80}$: —72,7° (unverdünnt); $[\alpha]_D$ (bei Zimmertemperatur): —81,8° (Chloroform; c = 5) (HALL). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 78° und 143° und der 5%igen Lösung in Chloroform bei Zimmertemperatur für λ = 589,3—435,8 mμ: HALL.

Pimelinsäure-mono-l-menthylester $C_{17}H_{30}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* Durch partielle Verseifung von Pimelinsäure-di-l-menthylester mit der berechneten Menge Natriumäthylat-Lösung (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1358). — Gelblicher Sirup. D^{19}: 1,0141; D^{59}: 0,9858. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz bei 19° und 59° und der Lösungen in Chloroform, Alkohol, Benzol, wäßriger und alkoholischer Natronlauge zwischen 15° und 19° für λ = 670,8—435,8 mμ: R., H., P.

Pimelinsäure-di-l-menthylester $C_{27}H_{48}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (H 35). Krystalle (aus Alkohol). F: 45° (HALL, *Soc.* **123**, 109). Kp_2: 216—217° (HALL); $Kp_{0,07}$: 230° (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1358). D_4^{51}: 0,9479; $D_4^{65,5}$: 0,9361; D_4^{80}: 0,9253; D_4^{101}: 0,9082 (HALL, *Soc.* **123**, 110). $[\alpha]_D^{60}$: —72,6° (unverdünnt); $[\alpha]_D$ (bei Zimmertemperatur): —80,6° (Chloroform; c = 5) (HALL). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 60° und 141° und der 5%igen Lösung in Chloroform bei Zimmertemperatur für λ = 589,3—435,8 mμ: HALL; R., H., P. — Verharzt entgegen älteren Angaben nicht an der Luft (HALL).

Korksäure-mono-l-menthylester, Mono-l-menthyl-suberat $C_{18}H_{32}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$. *B.* Durch partielle Verseifung von Korksäure-di-l-menthylester mit der berechneten Menge Natriumäthylat-Lösung (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1358). — Gelblicher Sirup. $D^{19,2}$: 1,0049; $D^{60,3}$: 0,9760. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz bei 19,2° und 60,3° und der Lösungen in Chloroform, Alkohol, Benzol, wäßriger und alkoholischer Natronlauge zwischen 16° und 20° für λ = 670,8—435,8 mμ: R., H., P.

Korksäure-di-l-menthylester, Di-l-menthyl-suberat $C_{28}H_{50}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (H 35). Krystalle (aus Alkohol). F: 36—37° (HALL, *Soc.* **123**, 109), 36,5—37,5° (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1358). Kp_1: 205—208° (HALL); $Kp_{0,07}$: 233° (R., H., P.). $D_4^{50,5}$: 0,9432; $D_4^{63,5}$: 0,9337; D_4^{80}: 0,9213; D_4^{101}: 0,9059 (HALL). $[\alpha]_D^{60}$: —68,8° (unverdünnt); $[\alpha]_D$ (bei Zimmertemperatur): —76,6° (Chloroform; c = 5) (HALL). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 56° und 138° und der 5%igen Lösung in Chloroform bei Zimmertemperatur für λ = 589,3—435,8 mμ: HALL; R., H., P.

Azelainsäure-mono-l-menthylester $C_{19}H_{34}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Durch partielle Verseifung von Azelainsäure-di-l-menthylester mit der berechneten Menge Natriumäthylat-Lösung (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1358). — Sirup. D^{20}: 0,9952. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz und der Lösungen in Benzol, Alkohol, wäßriger und alkoholischer Natronlauge bei 20° für λ = 670,8—435,8 mμ: R., H., P.

Azelainsäure-di-l-menthylester $C_{29}H_{52}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (H 35). Kp_2: 225—228° (HALL, *Soc.* **123**, 109), 265° (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1358). D_4^{30}: 0,9557; $D_4^{50,5}$: 0,9399; D_4^{70}: 0,9260; $D_4^{100,5}$: 0,9040 (HALL). $[\alpha]_D^{30}$: —66,9° (unverdünnt); $[\alpha]_D$ (bei Zimmertemperatur): —74,4° (Chloroform; c = 5) (HALL). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 16° und 132° und der 5%igen Lösung in Chloroform bei Zimmertemperatur für λ = 589,3—435,8 mμ: HALL; R., H., P.

Sebacinsäure-mono-l-menthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Durch partielle Verseifung von Sebacinsäure-di-l-menthylester mit der berechneten Menge Natriumäthylat-Lösung (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1358). — $Kp_{0,25}$: 273°. D^{20}: 0,9923. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz und der Lösungen in Benzol, Alkohol, wäßriger und alkoholischer Natronlauge bei 20° für λ = 670,8—435,8 mμ: R., H., P.

Sebacinsäure-di-l-menthylester $C_{30}H_{54}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (H 35). Kp_1: 216—217° (HALL, *Soc.* **123**, 109). $D_4^{31,5}$: 0,9477; D_4^{49}: 0,9356; D_4^{66}: 0,9226; D_4^{101}: 0,8974. $[\alpha]_D^{30}$: —64,7° (unverdünnt); $[\alpha]_D$ (bei Zimmertemperatur): —72,7° (Chloroform; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 17° und 141° und der 5%igen Lösung in Chloroform bei Zimmertemperatur für λ = 589,3—435,8 mμ: H.

Nonan-dicarbonsäure-(1.9)-di-l-menthylester $C_{31}H_{56}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Nonan-dicarbonsäure-(1.9)-dichlorid und l-Menthol bei 100° (HALL, *Soc.* **123**, 109). — Kp_3: 235—238°. $D_4^{20,5}$: 0,9445; $D_4^{40,5}$: 0,9305; D_4^{60}: 0,9164; $D_4^{100,5}$: 0,8925. $[\alpha]_D^{20}$: —62,3° (unverdünnt); $[\alpha]_D$ (bei Zimmertemperatur): —69,0° (Chloroform; c = 5). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 20° und 105° und der 5%igen Lösung in Chloroform bei Zimmertemperatur für λ = 589,3—435,8 mμ: H.

Decan-dicarbonsäure-(1.10)-di-l-menthylester $C_{32}H_{58}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Decan-dicarbonsäure-(1.10)-dichlorid und l-Menthol bei 100° (HALL, *Soc.* **123**, 109). — Kp_2: 225—228°. D_4^{20}: 0,9445; D_4^{40}: 0,9292; $D_4^{60,5}$: 0,9164; $D_4^{100,5}$: 0,8923 (H.). $[\alpha]_D^{20}$: —61,4° (unverdünnt); $[\alpha]_D$ (bei Zimmertemperatur): —67,7° (Chloroform; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 17,5° und 103,5° und der 5%igen Lösung in Chloroform bei Zimmertemperatur für λ = 589,3—435,9 mμ: H.

Methylenmalonsäure-di-l-menthylester $C_{24}H_{40}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Erhitzen von Methylenmalonsäure-diäthylester mit l-Menthol in Gegenwart von Natrium auf 90° bei 15—30 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2054). — Wurde nicht rein erhalten. Viscose Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{16}$: —20,4° (Alkohol; c = 1).

Carbamidsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-carbamat, Mentholurethan $C_{11}H_{21}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$ (H 36; E I 24). *B.* Neben anderen Produkten bei der Behandlung von [l-Menthyl]-xanthogenamid in Eisessig oder Aceton mit Wasserstoffperoxyd (HOLMBERG, ROSÉN, *B.* **58**, 1837). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165—166°. $[\alpha]_D^{17-19}$: —81,4° (Alkohol; c = 5), —85,2° (Chloroform; c = 1).

[l-Menthyl]-allophanat $C_{12}H_{22}O_3N_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 24). Gibt beim Erhitzen auf 220—230° Menthol und Cyanursäure (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191).

[β-Diäthylamino-äthyl]-carbamidsäure-l-menthylester $C_{17}H_{34}O_2N_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von N.N-Diäthyl-äthylendiamin in wäßriger Lösung auf Chlorameisensäure-l-menthylester in Äther (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 409780; *C.* **1925** I, 1804; *Frdl.* **15**, 1503). — Dickflüssiges Öl. $Kp_{0,015}$: 142°; $Kp_{0,02}$: ca. 170°.

Thiocarbamidsäure-O-l-menthylester, [l-Menthyl]-xanthogenamid $C_{11}H_{21}ONS = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$ (H 36). *B.* Durch Umsetzung des Natriumsalzes der [l-Menthyl]-xanthogensäure mit Natrium-chloracetat in wäßr. Xylol und Zersetzung des nicht näher beschriebenem Natriumsalzes der [l-Menthyl]-xanthogenessigsäure $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ mit konz. Ammoniak (HOLMBERG, ROSÉN, *B.* **58**, 1836). — Prismen (aus Alkohol). F: 147,5° bis 148,5°. $[\alpha]_D^{17-19}$: —112,5° (Alkohol; c = 5), —120,1° (Benzol; c = 5). — Liefert in Eisessig oder Aceton-Lösung bei der Behandlung mit Wasserstoffperoxyd eine Verbindung $C_{22}H_{38}O_2N_2S$ (Prismen aus Alkohol; F: 105—106°; $[\alpha]_D^{17-19}$: —134,4° in Benzol) und wenig Mentholurethan (s. oben). Beim Stehenlassen mit Bromessigsäure in Benzol entstehen S-Aminoformyl-thioglykolsäure (E II **3**, 178) und rechtsdrehendes sek. Menthylbromid (E II **5**, 29).

Methylthiocarbamidsäure-O-l-menthylester, N-Methyl-O-l-menthyl-xanthogenamid $C_{12}H_{23}ONS = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Methylamin auf das nicht näher beschriebene Natriumsalz der [l-Menthyl]-xanthogenessigsäure (HOLMBERG, ROSÉN, *B.* **58**, 1839). — Krystalle (aus Alkohol). F: 91—92°. $[\alpha]_D^{17-19}$: —106,0° (Alkohol; c = 5), —114,1° (Benzol; c = 5). — Liefert beim Stehenlassen mit Bromessigsäure in Benzol rechtsdrehendes sek. Menthylbromid und 3-Methyl-2.4-dioxo-thiazolidin (Syst. Nr. 4298).

Dimethylthiocarbamidsäure-O-l-menthylester, N.N-Dimethyl-O-l-menthyl-xanthogenamid $C_{13}H_{25}ONS = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Dimethylamin auf das nicht näher beschriebene Natriumsalz der [l-Menthyl]-xanthogenessigsäure (HOLMBERG, ROSÉN, *B.* **58**, 1841). — Prismen (aus Alkohol). F: 26,5—27°. $[\alpha]_D^{17-19}$: —107,7° (Alkohol; c = 5), —106,2° (Benzol; c = 5). — Liefert beim Stehenlassen mit Bromessigsäure in Benzol rechtsdrehendes sek. Menthylbromid und S-[Dimethylamino-formyl]-thioglykolsäure $(CH_3)_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$) (E II **4**, 575).

Dithiokohlensäure-O-l-menthylester, [l-Menthyl]-xanthogenat, [l-Menthyl]-xanthogensäure $C_{11}H_{20}OS_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS\cdot SH$ (H 37). Zur Darstellung nach TSCHUGAJEW (Ж. **35**, 1117) vgl. HOLMBERG, ROSÉN, *B.* **58**, 1835.

[l-Menthyl]-xanthogensäure-methylester $C_{12}H_{22}OS_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$ (H 37; E I 25). Zur Bildung nach TSCHUGAJEW (Ж. **35**, 1118; *B.* **32**, 3334) vgl. READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2217. — F: 39°. $[\alpha]_D^{16}$: —80,5° (Benzol; c = 2).

S-[l-Menthyloxy-thioformyl]-thioglykolsäure-amid, [l-Menthyl]-xanthogen-acetamid $C_{13}H_{23}O_2NS_2 = C_{10}H_{19}O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Chloressigsäureamid auf das Natriumsalz der [l-Menthyl]-xanthogensäure in Alkohol (HOLMBERG, ROSÉN, *B.* **58**, 1835). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 98—99°. $[\alpha]_D^{17-19}$: —64,5° (Alkohol; c = 5), —68,7° (Benzol; c = 5).

Glykolsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-glykolat $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$ (H 37). *Darst.* Durch mehrstündiges Erhitzen eines Gemisches von Glykolsäure und l-Menthol unter Durchleiten von Chlorwasserstoff (RULE, SMITH, *Soc.* **127**, 2191). — Nadeln (aus Petroläther). F: 87,5°. Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Benzol. $D_4^{94,3}$: 0,9469. $[\alpha]_D^{94,3}$: —77,1° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{17,6}$: —75,3° (Benzol; c = 5); $[\alpha]_D^{12,3}$: —84,15° (Chloroform; c = 5). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz (bei 94,3° für λ = 589,3—435,8 mμ) und der Lösungen in Benzol und Chloroform (bei 17,6° und 12,3° für λ = 589,3—435,8 mμ): R., S.

Methoxyessigsäure-l-menthylester $C_{13}H_{24}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (H 37). F: 18°; Kp_{16}: 141° (RULE, SMITH, *Soc.* **127**, 2191). D_4^{20}: 1,0136; $D_4^{40,3}$: 0,9964; D_4^{60}: 0,9807; D_4^{80}: 0,9638. $[\alpha]_D$ zwischen 20° (—72,35°) und 90° (—71,5°) (unverdünnt): R., S. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 20° und 93,7° für λ = 589,3 bis 435,8 mμ: R., S.

Äthoxyessigsäure-l-menthylester (Coryfin) $C_{14}H_{26}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 37; E I 26). Kp_{18}: 150° (RULE, SMITH, *Soc.* **127**, 2191). D_4^{20}: 0,9545; $D_4^{40,6}$: 0,9379; D_4^{56}: 0,9242; $D_4^{79,3}$: 0,9070. $[\alpha]_D$ zwischen 20° (—66,35°) und 90° (—67,3°) (unverdünnt): R., S. Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 20° und 93,7° für λ = 589,3—435,8 mμ: R., S. — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1305.

Propyloxy-essigsäure-l-menthylester $C_{15}H_{28}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Propyloxy-acetylchlorid mit l-Menthol in Benzol + Pyridin auf dem Wasserbad (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1355). — Kp_{14}: 161°. D_4^{24}: 0,9448; $D_4^{44,2}$: 0,9286; $D_4^{61,05}$: 0,9151; $D_4^{79,5}$: 0,8999. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 18° und 93,1° für λ = 670,8—435,8 mμ: R., H., P.

Butyloxy-essigsäure-l-menthylester $C_{16}H_{30}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Butyloxy-acetylchlorid mit l-Menthol in Benzol + Pyridin auf dem Wasserbad (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1356). — Kp_{14}: 172,5°. $D_4^{20,6}$: 0,9397; $D_4^{40,3}$: 0,9228; $D_4^{58,4}$: 0,9094; $D_4^{80,1}$: 0,8932. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 20,5° und 91,5° für λ = 670,8—435,8 mμ: R., P., H.

n-Amyloxy-essigsäure-l-menthylester $C_{17}H_{32}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von n-Amyloxy-acetylchlorid mit l-Menthol in Benzol + Pyridin auf dem Wasserbad (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1356). — Kp_{14}: 148°. $D_4^{20,5}$: 0,9340; $D_4^{42,5}$: 0,9174; $D_4^{58,3}$: 0,9055; $D_4^{83,5}$: 0,8864. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 21,5° und 89,7° für λ = 670,8—435,8 mμ: R., P., H.

n-Hexyloxy-essigsäure-l-menthylester $C_{18}H_{34}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von n-Hexyloxy-acetylchlorid mit l-Menthol in Benzol + Pyridin auf dem Wasserbad (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1356). — Kp_{10}: 187°. $D_4^{24,3}$: 0,9270; $D_4^{43,9}$: 0,9125; $D_4^{60,7}$: 0,8985; $D_4^{78,3}$: 0,8865. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 21° und 94,5° für λ = 670,8—435,8 mμ: R., P., H.

n-Heptyloxy-essigsäure-l-menthylester $C_{19}H_{36}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von n-Heptyloxy-acetylchlorid mit l-Menthol in Benzol + Pyridin auf dem Wasserbad (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1356). — Kp_{11}: 200°. $D_4^{24,5}$: 0,9221; $D_4^{40,9}$: 0,9101; $D_4^{58,3}$: 0,8962; $D_4^{76,7}$: 0,8818. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 22° und 87,1° für λ = 670,8—435,8 mμ: R., P., H.

n-Octyloxy-essigsäure-l-menthylester $C_{20}H_{38}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von n-Octyloxy-acetylchlorid mit l-Menthol in Benzol + Pyridin auf dem Wasserbad (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1357). — Kp_3: 183°. $D_4^{20,8}$: 0,9214; $D_4^{40,1}$: 0,9072; $D_4^{58,1}$: 0,8932; $D_4^{79,9}$: 0,8779. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 17,8° und 91,2° für λ = 670,8—435,8 mμ: R., P., H.

Äthoxymethylen-malonsäure-di-l-menthylester $C_{26}H_{44}O_5 = (C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO)_2C:CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Äthoxymethylenmalonsäure-diäthylester mit l-Menthol in Gegenwart von Natrium auf 90° bei 10—30 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2055). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{10}: 221°. $[\alpha]_D^{20}$: —39,6° (Alkohol; c = 2).

[d-Weinsäure]-mono-l-menthylester, Mono-l-menthyl-d-tartrat $C_{14}H_{24}O_6 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch teilweise Verseifung von [d-Weinsäure]-di-l-menthylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (WREN, HUGHES, *Soc.* **125**, 1740). — Nadeln (aus Petroläther). F: 82,5—83°. $[\alpha]_D^{17,6}$: —53° (Chloroform; c = 3). Leichter löslich in Benzol + Petroläther als [l-Weinsäure]-mono-l-menthylester.

[l-Weinsäure]-mono-l-menthylester, Mono-l-menthyl-l-tartrat $C_{14}H_{24}O_6 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 39). *B.* Durch teilweise Verseifung von [l-Weinsäure]-di-l-menthylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (WREN, HUGHES, *Soc.* **125**, 1740). Durch fraktionierte Krystallisation von dl-Weinsäure-mono-l-menthylester aus

Benzol + Petroläther (W., H.). — Nadeln (aus Petroläther + Benzol). F: 122—122,5°. $[\alpha]_D^{20,4}$: —71° (Chloroform; c = 3). — Schwerer löslich in Benzol + Petroläther als [d-Weinsäure]-mono-l-menthylester.

dl-Weinsäure-mono-l-menthylester, Traubensäure-mono-l-menthylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus gleichen Teilen Mono-l-menthyl-d-tartrat und Mono-l-menthyl-l-tartrat (WREN, HUGHES, *Soc.* **125**, 1741). — Beim Umkrystallisieren aus Benzol + Petroläther krystallisiert zuerst das Mono-l-menthyl-l-tartrat aus.

[l-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure]-di-l-menthylester $C_{26}H_{46}O_6 = [C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von l-Menthol mit l-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-diäthylester unter zeitweiligem Durchleiten von Chlorwasserstoff (WREN, HUGHES, *Soc.* **125**, 1742). Durch fraktionierte Krystallisation von dl-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-di-l-menthylester aus Alkohol (W., H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88,5—89,5°. $[\alpha]_D^{15,8}$: —115,1° (Chloroform; c = 2); $[\alpha]_D^{16,4}$: —121,4° (Benzol; c = 2); $[\alpha]_D^{15,8}$: —118,4° (Alkohol; c = 2).

dl-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-di-l-menthylester $C_{26}H_{46}O_6 = [C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Bei 20-stdg. Erhitzen von dl-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure oder ihrem Diäthylester mit l-Menthol auf 120° unter zeitweiligem Durchleiten von Chlorwasserstoff (WREN, HUGHES, *Soc.* **125**, 1742). — $[\alpha]_D^{17}$: —68,8° (Chloroform). — Beim Umkrystallisieren aus Alkohol krystallisiert zuerst der [l-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure]-di-l-menthylester aus.

Tetraacetylschleimsäure-di-l-menthylester $C_{34}H_{54}O_{12} = C_{10}H_{19}\cdot O_2C\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von l-Menthol mit Tetraacetylschleimsäure-dichlorid in Toluol (KARIYONE, MOROTOMI, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 33; *C.* **1929** I, 2524). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°.

Brenztraubensäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-pyruvat $C_{13}H_{22}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$ (H 39; E I 26). *B.* Aus Brenztraubensäure-äthylester und l-Menthol in Gegenwart von Natrium beim Erhitzen auf 130—140°, neben harzigen Produkten (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2052). — Absorptionsspektrum in Benzol: RUPE, *A.* **423**, 340. $[\alpha]_{5461}^{25}$: —104° (Anfangswert) → —94° (Endwert nach 24 Stdn.; Alkohol; c = 3); —105° (Anfangswert) → —102° (Endwert nach 24 Stdn.; Isopropylalkohol; c = 3) (MCKENZIE, MITCHELL, *Bio. Z.* **208**, 477). $[\alpha]_{5780}^{25}$: —90° (Anfangswert) → —83° (Endwert nach 24 Stdn.; Alkohol; c = 3); $[\alpha]_{4358}^{25}$: —181° (Anfangswert) → —159° (Endwert nach 24 Stdn.; Alkohol; c = 3) (McK., M.).

Acetessigsäure-l-menthylester $C_{14}H_{24}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (H 40; E I 26). *B.* Beim Erhitzen von Acetessigester mit l-Menthol auf 150° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 885). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 32°; Kp_{12}: 153° (SH., C.). Absorptionsspektrum: RUPE, *A.* **423**, 335, 342. $[\alpha]_D^{11}$: —67,4° (Anfangswert) → —69,7° (nach 24 Stdn.; Alkohol; c = 3) (SH., C.). — Liefert bei längerem Stehenlassen mit Acetaldehyd in wenig Alkohol in Gegenwart von Piperidin unter Kühlung die beiden, bei 200° und 152—153° schmelzenden Formen des 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-di-l-menthylesters (Syst. Nr. 1452) (RUPE, BECHERER, *Helv.* **7**, 675; RUPE, Privatmitt.; vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 87, 100). — Kupfersalz $Cu(C_{14}H_{23}O_3)_2$. F: 118° (SH., C.).

α-Methyl-acetessigsäure-l-menthylester $C_{15}H_{26}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 26). *B.* Beim Erhitzen von α-Methyl-acetessigester mit l-Menthol auf 140—150° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 885). — Kp_{11}: 154—155°. $[\alpha]_D^{17}$: —67,7° (Anfangswert) → —69,0° (nach 24 Stdn.; Alkohol; c = 2).

α.α-Diäthyl-acetessigsäure-l-menthylester $C_{18}H_{32}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot CH_3$ (H 40; E I 27). Absorptionsspektrum in Benzol: RUPE, *A.* **423**, 335, 342.

Acetylbrenztraubensäure-l-menthylester, Acetonoxalsäure-l-menthylester $C_{15}H_{24}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acetylbrenztraubensäure-äthylester mit l-Menthol auf 155—165° oder in Gegenwart von wenig Natrium auf 90° bei 10—30 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2053). — Kp_{12}: 185—192°. $[\alpha]_D^{18}$: —72,3° (Alkohol; c = 4).

Diacetessigsäure-l-menthylester $C_{16}H_{26}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ (E I 27). Absorptionsspektrum: RUPE, *A.* **423**, 339, 342.

Acetylmalonsäure-di-l-menthylester $C_{25}H_{42}O_5 = (C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acetylmalonsäure-diäthylester mit l-Menthol in Gegenwart von Natrium auf 90° bei 10—30 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2053). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58°. $[\alpha]_D^{19}$: —77,5° (Alkohol; c = 1).

Iminodiessigsäure-di-l-menthylester $C_{24}H_{43}O_4N = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (E I 28). Krystallinische Masse. F: 48—50°; Kp_{15}: 263° (STADNIKOW, *B.* **57**, 2).

Triglykolamidsäure-tri-l-menthylester $C_{36}H_{63}O_6N = (C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2)_3N$ (E I 28). F: 80—81° (STADNIKOW, *B.* **57**, 2).

Phosphorigsäure-tri-l-menthylester, Tri-l-menthyl-phosphit $C_{30}H_{57}O_3P = (C_{10}H_{19}\cdot O)_3P$. *B.* Beim Eintragen von Phosphortrichlorid in eine Lösung von l-Menthol in Äther + Pyridin (MILOBEDZKI, KOLITOWSKA, *Roczniki Chem.* **6**, 70, 77; *C.* **1926** II, 2898; vgl. HÜCKEL, FRANK, *A.* **477** [1930], 147; M., RENC, *Roczniki Chem.* **11**, 834; *C.* **1932** II, 1167). — Krystalle (aus Aceton). Rhombisch (WOYNO, *Roczniki Chem.* **6**, 78). F: 44—45° (M., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser (M., K.). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 230° unter Bildung von p-Menthen und phosphoriger Säure (M., K.). Wird bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther nur teilweise zu sek. Menthylchlorid und anderen Produkten zersetzt (M., K.). Beständig gegen 0,5 n-Kalilauge (M., K.).

Phosphorsäure-tri-l-menthylester, Tri-l-menthyl-phosphat $C_{30}H_{57}O_4P = (C_{10}H_{19}\cdot O)_3PO$. *B.* In fast quantitativer Ausbeute beim Eintragen von Phosphoroxychlorid in eine Lösung von Natrium-l-mentholat in Toluol; weniger gut bei der Umsetzung von l-Menthol mit Phosphoroxychlorid in Petroläther oder Äther-Pyridin oder mit $^1/_4$ Mol Phosphorpentachlorid in Petroläther (MILOBEDZKI, KOLITOWSKA, *Roczniki Chem.* **6**, 82, 83, 87; *C.* **1926 II**, 2898; vgl. M., JANCZAK, *Roczniki Chem.* **11**, 840; *C.* **1932** II, 1167). — Täfelchen (aus Aceton). Rhombisch (WOYNO, *Roczniki Chem.* **6**, 83). F: 86° (M., K.). $[\alpha]_D$: —100° (Toluol; c = 15) (M., K.). — Zerfällt beim Erhitzen unter 12 mm Druck auf 230° in p-Menthen und Phosphorsäure (M., K.). Beständig gegen 0,5 n-Kalilauge (M., K.). Wird von Chlorwasserstoff in Äther nur in sehr geringem Umfang zersetzt (M., K.).

b) ***Rechtsdrehendes Menthol, d-Menthol*** $C_{10}H_{20}O =$
$CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2——CH_2}{CH_2\cdot CH(OH)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (H 41; E I 28). *B.* Man erwärmt dl-Menthol mit α-Acetobromglucose und Chinolin auf 100°, verseift das entstandene Gemisch von Acetaten mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 60°, trennt [l-Menthol]-α-d-glucopyranosid durch Krystallisation ab und kocht das in der Mutterlauge verbliebene [d-Menthol]-β-d-glucopyranosid mit 1n-Schwefelsäure (NEUBERG, JACOBSOHN, WAGNER, *Fermentf.* **10**, 509; *C.* **1929** II, 2050). Tritt bei der Spaltung von dl-Menthol-β-d-glucopyranosid mit Emulsin im Anfang der Reaktion als Hauptprodukt auf (N., J., W., *Fermentf.* **10**, 521). Zur Bildung aus dl-Menthol durch Umsetzung mit α-Acetobromglucose und Silbercarbonat vgl. N., J., W., *Fermentf.* **10**, 497, 507.

c) ***Inaktives Menthol, dl-Menthol*** $C_{10}H_{20}O =$
$CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2——CH_2}{CH_2\cdot CH(OH)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 28; vgl. H 42, Artikel g). *B.* Bei der Hydrierung von Thymol in Gegenwart von Nickel unter Druck bei 140—200°, neben stereoisomeren Mentholen (Rheinische Kampfer-Fabr., D.R.P. 489819, 568671; *Frdl.* **16**, 2874; **19**, 739; vgl. IPATJEW, BALASCHINSKI, *B.* **44** [1911], 3465; SIMMICH, *Pharm. Ztg.* **72** [1927], 1306; vgl. a. DOMINIKIEWICZ, *Roczniki Farm.* **2**, 30; *C.* **1924** II, 327). Bei der Umlagerung von dl-Isomenthol (aus Thymol) durch Erhitzen mit aktiviertem Aluminium auf 180° (Rhein. K.-F., D.R.P. 495958; *C.* **1930** II, 3851; *Frdl.* **16**, 2870), durch Behandeln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 160—180° oder durch Erhitzen mit Natriumisomentholat auf 180° (Rhein. K.-F., D.R.P. 496323; *Frdl.* **16**, 2872). Bei der Umlagerung von dl-Neomenthol oder dl-Neoisomenthol (aus Thymol) durch Erhitzen mit Calciumäthylat, Aluminiumäthylat oder anderen Metallalkoholaten auf 180° (Rhein. K.-F., D. R. P. 495958; *C.* **1930** II, 3851; *Frdl.* **16**, 2870). Bildung durch Umlagerung von Gemischen stereoisomerer Menthole (aus Thymol): Rhein. K.-F., D. R. P. 493268, 495958; D.R.P. 516651, 532007; *C.* **1931** I, 2115; II, 2387; *Frdl.* **16**, 2876, 3015. Bei der Reduktion von dl-Piperiton mit Natrium und Alkohol, neben anderen Produkten (READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* **1927**, 1282; vgl. READ, C., *Soc.* **127**, 2785). Neben p-Menthen bei der Einw. von Natriumnitrit auf eine wäßr. Lösung von dl-Menthylaminhydrochlorid bei 70° (READ, C., SHANNON, *Soc.* **1926**, 2227). — F: 35° bis 36° (SEEL, *Ar. Pth.* **122** [1927], 339), 34° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2302). Kp_{760}: 216° (Z., SCH.); Kp_{750}: 216,3° (SEEL). D_{20}^{15}: 0,900; D_{15}^{15}: 0,904 (Z., SCH.); D_4^{35}: 0,8728 (SEEL). n_D^{20}: 1,4615 (Z., SCH.).

Beim Erwärmen von dl-Menthol mit α-Acetobromglucose und Chinolin auf 100° und Verseifen des entstandenen Gemischs von Acetaten mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 60° entstehen [l-Menthol]-α-d-glucopyranosid und [d-Menthol]-β-d-glucopyransid (NEUBERG, JACOBSOHN, WAGNER, *Fermentf.* **10**, 508, 519; *C.* **1929** II, 2050). Zur Spaltung in l-Menthol und d-Menthol durch Umsetzung mit α-Acetobromglucose und Silbercarbonat vgl. N., J., W., *Fermentf.* **10**, 497, 507. Liefert bei der Einw. von Phosphortrichlorid bei 80° dl-p-Menthen-(3) (READ, REID, *Soc.* **1928**, 1492). — Bactericide Wirkung: PENFOLD, GRANT, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **58**, 122; *C.* **1926** I, 3634; MOREL, ROCHAIX, SEVELINGE, *C. r. Soc. biol.* **98**, 47; *Parf. mod.* **21**, 163; *C.* **1928** I, 2950; II, 2198; COURMONT, MOREL, BAY, *Parf. mod.* **21**, 161; *C. r. Soc. Biol.* **99**, 1742; *C.* **1928** II, 2198; **1929** I, 763. Physio-

logische Wirkung: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1300; FLURY, SEEL, *Münch. med. Wschr.* **73**, 2012; *C.* **1927** I, 655; SEEL, *Ar. Pth.* **122**, 339; *C.* **1928** I, 376; SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1928**, 120; *C.* **1926** II, 2198. — Phenylurethan. F: 103—104° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2302).

Essigsäure-dl-menthylester, dl-Menthylacetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Öl. Kp_{760}: 228—229° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2302). D_{15}^{15}: 0,931. n_D^{20}: 1,4460.

d) ***d-Neomenthol*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2\cdot CH(OH)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 29), Konfiguration entsprechend Formel IV auf S. 39. — *V.* In japanischem Pfefferminzöl (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2303). — *B.* Bei der Hydrierung von d-α-Isopulegol (zur Zusammensetzung vgl. SHORT, READ, *Soc.* **1939**, 1307) in Gegenwart von Palladium in Wasser (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1254). Neben anderen Produkten (vorwiegend l-Menthol) aus l-Menthon bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, COUDERC, *C. r.* **179**, 405; *Bl.* [4] **39**, 672) oder bei längerem Erhitzen mit Aluminiumisopropylat-Lösung (Z., SCH.) und aus p-Toluolsulfonsäure-l-menthylester bei 12-stdg. Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbad und Verseifen der gebildeten Acetate mit siedender alkoholischer Natronlauge oder bei mehrtägigem Erhitzen mit Ammoniumacetat auf 110° (PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2566, 2584). — Die Trennung von l-Menthol kann über die sauren Succinate (V., C.) oder die sauren Phthalate erfolgen (PH.; Z., SCH.). — Unangenehm stechend riechende Flüssigkeit (Z., SCH.). F: —15° (Z., SCH.). Kp_{755}: 211,5—211,8° (Z., SCH.); Kp: 212° (TREIBS, SCH., *B.* **60**, 2339); Kp_{20}: 107—108° (V., C.). D^{20}: 0,900 (T., SCH.). D_{15}^{15}: 0,903; n_D^{20}: 1,4603; $[\alpha]_D$: +19,6° (Z., SCH.). D_4^{22}: 0,897; n_D^{22}: 1,4594; $[\alpha]_{578}$: +22,0°; $[\alpha]_{436}$: +37,3° (V., C.). — Liefert beim Leiten über Kupfer oder Nickel bei 280° Thymol und ein Gemisch von l-Menthon und d-Isomenthon (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **60**, 2339); vgl. a. die entsprechende Reaktion bei l-Menthol (S. 41). Zur Oxydation zu l-Menthon mit Chromsäuregemisch vgl. ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2306. Die Wasserabspaltung zu p-Menthen bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Petroläther bei 0° sowie bei der Einw. von Thionylchlorid auf das Gemisch mit Dimethylanilin unter Kühlung erfolgt bedeutend leichter als bei l-Menthol (Z., SCH., *B.* **59**, 2299, 2305). Die Veresterung mit Essigsäure und Buttersäure bei 109°, mit salzsäurehaltiger Essigsäure bei 40° (VAVON, COUDERC, *C. r.* **179**, 406; *Bl.* [4] **39**, 672) und mit schwefelsäurehaltiger Essigsäure auf dem Wasserbad oder beim Sieden (Z., SCH., *B.* **59**, 2299, 2304) verläuft bei d-Neomenthol bedeutend langsamer als bei l-Menthol; entsprechend werden die d-Neomenthylester langsamer verseift als die l-Menthylester (V., C.; Z., SCH.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 108°, das α-Naphthylurethan bei 126° (Z., SCH.).

Zur Bildung von „Pulegomenthol", das wahrscheinlich als unreines d-Neomenthol aufzufassen ist, durch Reduktion von Pulegon mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin in alkoh. Lösung (VAVON, *C. r.* **155** [1912], 287) vgl. SKITA, *B.* **48** [1915], 1496.

[d-Neomenthyl]-formiat $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CHO$. Öl. E: —21°; Kp_{760}: 221—222° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2303). D_{15}^{15}: 0,940. n_D^{20}: 1,4490. α_D: +42,8°.

[d-Neomenthyl]-acetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von d-Neomenthol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2303). — Prismen. F: 37,2—37,8°. Kp_{760}: 227°. D_{35}^{15}: 0,921. n_D^{35}: 1,4438. α_D^{20}: +38,1°. — Läßt sich schwer verseifen.

[d-Neomenthyl]-propionat $C_{13}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. Kp_{760}: 239—240° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2303). D_{15}^{15}: 0,922. n_D^{20}: 1,4456. α_D: +35,0°.

Bernsteinsäure-mono-d-neomenthylester, Mono-d-neomenthyl-succinat $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von d-Neomenthol mit Bernsteinsäureanhydrid auf 120° (VAVON, COUDERC, *C. r.* **179**, 406). — Krystalle (aus Petroläther, verd. Alkohol oder wäßr. Essigsäure). F: 68° (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1254; V., C.). $[\alpha]_{578}$: +34,7°; $[\alpha]_{436}$: +60,7° (Chloroform; c = 5) (V., C.). — Geschwindigkeit der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 19—22° und bei 50°: V., C., *C. r.* **179**, 407; *Bl.* [4] **39**, 672.

[d-Neomenthyl]-allophanat $C_{12}H_{22}O_3N_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch längeres Erhitzen gleicher Teile d-Neomenthol und Harnstoff auf 150° unter ca. 150 mm Druck (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2304). — Nadeln (aus Benzol). F: 215,5°.

e) ***dl-Neomenthol*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2\cdot CH(OH)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 29). *B.* Neben stereoisomeren Mentholen bei der Hydrierung von Thymol in Gegenwart von Nickel-Katalysator unter Druck bei 140—200° (Rheinische Kampfer-Fabr., D.R.P. 489819, 568671; *Frdl.* **16**, 2874; **19**, 739). Neben anderen Produkten durch längeres Erhitzen von dl-Menthon mit Aluminiumisopropylat-Lösung (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2304). — Prismen (aus

Petroläther). F: 51—52° (SEEL, *Ar. Pth.* **122**, 340), 51° (Z., SCH.). Kp_{758}: 212,3° (SEEL); Kp_{755}: 211,4—211,8° (Z., SCH.). D_{15}^{15}: 0,903 (Z., SCH.); D_{4}^{20}: 0,8703 (SEEL). n_D^{20}: 1,4604 (Z., SCH.). — Lagert sich beim Erhitzen mit Aluminiumäthylat auf 180° in dl-Menthol um (Rheinische Kampfer-Fabr., D.R.P. 495958; *C.* **1930** II, 3851; *Frdl.* **16**, 2871). — Physiologische Wirkung: FLURY, SEEL, *Münch. med. Wschr.* **73**, 2012; *C.* **1927** I, 655; SEEL, *Ar. Pth.* **122**, 341; *C.* **1928** I, 376. — Das Phenylurethan schmilzt bei 114°, das α-Naphthylurethan bei 132° (Z., SCH.).

dl-Neomenthyl-acetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Prismen. F: 27°; Kp_{760}: 227° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2304). D_{15}^{15}: 0,928. n_D^{20}: 1,4458.

f) ***Rechtsdrehendes Isomenthol, d-Isomenthol*** $C_{10}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{——}CH_2}{CH_2\cdot CH(OH)}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ (H 41; E I 29), Konfiguration entsprechend Formel II auf S. 39. — *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf die wäßr. Lösung von d-Isomenthylaminhydrochlorid anfangs bei 70°, dann bei 100°, neben anderen Produkten (READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* **1927**, 1280; READ, GRUBB, MALCOLM, *Soc.* **1933**, 171; HÜCKEL, WAGNER, *B.* **74** [1941], 662). — F: 82,5° (READ, G., M., *Soc.* **1933**, 173), 85° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2307). Kp_{760}: 218° (Z., SCH.); Kp_{10}: 96,2—96,8° (READ, G., M.). $[\alpha]_D$: +23,6° (Z., SCH.); $[\alpha]_D^{17}$: +25,9° (Alkohol; c = 2) (READ, G., M.). Thermische Analyse des Systems mit l-Isomenthol: READ, RO., C., *Soc.* **1927**, 1281. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch d-Isomenthon (READ, RO., C.; Z., SCH.). — Bactericide Wirkung: PENFOLD, GRANT, *Perfum. essent. Oil Rec.* **18**, 101; *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **60**, 179; *C.* **1927** I, 3039; **1928** I, 2622.

Bernsteinsäure-mono-d-isomenthylester, Mono-d-isomenthyl-succinat $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Reinheit fraglich. — Gelbliche, viscose Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{15}$: +22,5° (Chloroform; c = 4) (READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* **1927**, 1280).

g) ***Linksdrehendes Isomenthol, l-Isomenthol*** $C_{10}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{——}CH_2}{CH_2\cdot CH(OH)}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von l-Isomenthylamin-hydrochlorid mit Natriumnitrit in Wasser erst auf 70°, dann auf 100° (READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* **1927**, 1280). — Reinheit fraglich. Krystalle. F: 80,5°. $[\alpha]_D^{15}$: —24,1° (Alkohol; c = 2). Thermische Analyse des Systems mit d-Isomenthol: R., R., C., *Soc.* **1927**, 1281.

h) ***Inaktives Isomenthol, dl-Isomenthol*** $C_{10}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{——}CH_2}{CH_2\cdot CH(OH)}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen d- und l-Isomenthol (READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* **1927**, 1281). Neben stereoisomeren Mentholen bei der Hydrierung von Thymol in Gegenwart von Nickel-Katalysator unter Druck bei 140° bis 200° (Rheinische Kampfer-Fabr., D.R.P. 489819, 568671; *Frdl.* **16**, 2874; **19**, 739) und bei der Reduktion von dl-Piperiton mit Natrium und Alkohol (HUGHESDON, SMITH, READ, *Soc.* **123**, 2918; READ, COOK, *Soc.* **127**, 2784; READ, ROBERTSON, C., *Soc.* **1927**, 1282). Durch Einw. einer wäßr. Lösung von Natriumnitrit auf dl-Isomenthylaminhydrochlorid bei 70° (READ, C., SHANNON, *Soc.* **1926**, 2232; READ, RO., C., *Soc.* **1927**, 1279). — Nadeln. Riecht milder als l-Menthol (READ, RO., C., *Soc.* **1927**, 1279). F: 53,5° (READ, RO., C.), 52—53° (SEEL, *Ar. Pth.* **122**, 339). Kp_{715}: 218,3°; D_4^{16}: 0,8855 (SEEL). — Lagert sich in dl-Menthol um beim Erhitzen mit aktiviertem Aluminium auf 180° (Rheinische Kampfer-Fabr., D.R.P. 495958; *C.* **1930** II, 3851; *Frdl.* **16**, 2870), beim Behandeln mit Wasserstoff in Gegenwart eines Nickel-Katalysators bei 160—180° oder beim Erhitzen mit Natriumisomentholat auf 180° (Rhein. K.-F., D.R.P. 496323; *Frdl.* **16**, 2872). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch dl-Isomenthon (HU., SM., READ, *Soc.* **123**, 2920). — Physiologische Wirkung: FLURY, SEEL, *Münch. med. Wschr.* **73**, 2012; *C.* **1927** I, 655; SEEL, *Ar. Pth.* **122**, 341; *C.* **1928** I, 376.

Bernsteinsäure-mono-dl-isomenthylester, Mono-dl-isomenthyl-succinat $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen dl-Isomenthol und Bernsteinsäureanhydrid auf 120° (READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* **1927**, 1279, 1283). — Tafeln (aus Petroläther). F: 72—73°.

i) ***dl-Neoisomenthol*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{——}CH_2}{CH_2\cdot CH(OH)}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$, Konfiguration entsprechend Formel III auf S. 39. — *B.* Neben stereoisomeren Mentholen bei der Hydrierung von Thymol in Gegenwart von Nickel-Katalysator unter Druck bei 140—200° (Rheinische Kampfer-Fabr., D.R.P. 489819, 568671; *Frdl.* **16**, 2874; **19**, 739). — F: 12° bis 14°; Kp_{758}: 214,5° (SEEL, *Ar. Pth.* **122**, 340). D_4^{20}: 0,8854 (S.). — Lagert sich beim

Erhitzen mit Calciumäthylat auf 180° in dl-Menthol um (Rheinische Kampfer-Fabr., D. R. P. 495958; *C.* **1930** II, 3851; *Frdl.* **16**, 2871). — Physiologische Wirkung: FLURY, S., *Münch. med. Wschr.* **73**, 2012; *C.* **1927** I, 655; S., *Ar. Pth.* **122**, 341; *C.* **1928** I, 376. — Das 4-Nitro-benzoat schmilzt bei 56°, das saure Phthalat bei 90—92° (Rhein. K.-F. D. R. P. 568671; *Frdl.* **19**, 740).

Eine von HUGHESDON, SMITH, READ (*Soc.* **123**, 2918; vgl. READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* **1927**, 1282) bei der Reduktion von dl-Piperiton mit Natrium und Alkohol erhaltene Fraktion mit den Konstanten: Kp_{17}: 100—102°; D_4^{20}: 0,9054 (Vakuum); n_D^{20}: 1,4642, die bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch dl-Isomenthon lieferte, bestand wahrscheinlich vorwiegend aus dl-Neoisomenthol; vgl. a. READ, GRUBB, *Soc.* **1934**, 313, 316; HÜCKEL, NIGGEMEYER, *B.* **72** [1939], 1354; HÜ., WAGNER, *B.* **74** [1941], 658.

k) ***Inaktive p-Menthanole-(3) unbekannter Konfiguration und Einheitlichkeit*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2 — CH_2\\ CH_2\cdot CH(OH)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Bei den nachstehend beschriebenen Präparaten handelt es sich wahrscheinlich um Gemische von stereoisomeren Mentholen; zur Uneinheitlichkeit der Präparate von BEDOS (*C. r.* **181**, 118; *Bl.* [4] **39**, 675) vgl. ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2302 Anm. 13; READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* **1927**, 1276. — *B.* Aus den stereoisomeren inaktiven 4-Chlor-1-methyl-cyclohexanolen-(3) (zur Zusammensetzung vgl. a. GODCHOT, MOUSSERON, GRANGER, *C. r.* **198** [1934], 481) beim Behandeln mit Isopropylmagnesiumbromid in Äther, Abdestillieren des Äthers und Zersetzen mit Wasser (BEDOS, *C. r.* **181**, 118; *Bl.* [4] **39**, 675). Entsteht in analoger Weise aus 3.4-Oxido-1-methyl-cyclohexan (BE., *C. r.* **181**, 118; *Bl.* [4] **39**, 678). Bei der Hydrierung von inakt. 4-Chlor-p-menthanol-(3) (s. u.) in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in verd. Alkohol oder Eisessig (KÖTZ, BUSCH, *J. pr.* [2] **119**, 26, 29).

4-Chlor-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3), 4-Chlor-p-menthanol-(3) $C_{10}H_{19}OCl = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2 — CH_2\\ CH_2\cdot CH(OH)}>CCl\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Im ungetrennten Gemisch mit inakt. 3-Chlor-p-menthanol-(4) bei der Einw. von unterchloriger Säure auf inaktives p-Menthen-(3) (KÖTZ, BUSCH, *J. pr.* [2] **119**, 21; vgl. J. D. RIEDEL, D. R. P. 455590; *C.* **1928** I, 2663; *Frdl.* **16**, 2880). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in verd. Alkohol oder Eisessig inakt. p-Menthanol-(3) unbekannter Konfiguration und Einheitlichkeit (s. o.) (K., B., *J. pr.* [2] **119**, 26, 29).

16. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(4), p-Menthanol-(4)*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$ (H 43; vgl. E I 30). *B.* Beim Erhitzen von inaktivem p-Menthen-(3) mit Trichloressigsäure und folgenden Zersetzen mit alkoh. Kalilauge (KÖTZ, BUSCH, *J. pr.* [2] **119**, 18). Bei der Hydrierung von rechtsdrehendem Terpinenol-(4) bei Gegenwart von Platinschwarz in Cyclohexan (RUZICKA, VAN VEEN, *A.* **476**, 111). — Kp_{15}: 92—96° (K., B.); Kp_{13}: 88—89° (R., VAN V.). D_4^{20}: 0,909 (R., VAN V.). — Liefert beim Kochen mit 95%iger Ameisensäure einen unter 15 mm Druck bei 66—69° siedenden Kohlenwasserstoff (R., VAN V.). Beim Aufbewahren mit Chlorwasserstoff in Äther entsteht 4-Chlor-p-menthan (R., VAN V.). Reagiert nur in geringem Maße mit Benzoylchlorid in Pyridin (R., VAN V.).

3-Chlor-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(4), 3-Chlor-p-menthanol-(4) $C_{10}H_{19}OCl = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2 — CH_2\\ CH_2\cdot CHCl}>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Im ungetrennten Gemisch mit inakt. 4-Chlor-p-menthanol-(3) bei der Einw. von unterchloriger Säure auf inaktives p-Menthen-(3) (KÖTZ, BUSCH, *J. pr.* [2] **119**, 21; vgl. J. D. RIEDEL, D. R. P. 455590; *C.* **1928** I, 2663; *Frdl.* **16**, 2880). — Verhalten bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in verd. Alkohol oder Eisessig: K., B. Geht bei längerem Kochen oder bei Reduktion mit Natrium und Alkohol in 3.4-Oxido-p-menthan (Syst. Nr. 2363) über (K., B., *J. pr.* [2] **119**, 29, 37). Liefert beim Erhitzen mit Zink und Eisessig oder mit Methanol im Rohr auf 150° oder besser mit Propylalkohol auf 200° oder mit l-Menthol auf 120° ein inaktives p-Menthanon-(3) fraglicher Einheitlichkeit. Wasserabspaltung bei der Behandlung mit Acetylchlorid in Pyridin: K., B., *J. pr.* [2] **119**, 38.

17. ***1-Methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexan, p-Menthanol-(8), Dihydro-α-terpineol*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (H 43; E I 30). Zur Konfiguration der beiden Stereoisomeren vgl. ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **60**, 1374; KEATS, *Soc.* **1937**, 2004. — *B.* Zur Bildung von Gemengen der beiden Stereoisomeren durch

Hydrierung von opt.-akt. oder opt.-inakt. α-Terpineol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (BÉHAL, *C. r.* **150**, 1763) vgl. ARMSTRONG, HILDITCH, *Pr. roy. Soc.* [A] **100** [1922], 246; Z., SCH., *B.* **60**, 1376. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd oder mit wasserfreier Oxalsäure (J. D. RIEDEL, D. R. P. 455590; *C.* **1928** I, 2664; *Frdl.* **16**, 2880) oder mit geschmolzenem Kaliumdisulfat im Kupferautoklaven bei 200° inaktives p-Menthen-(3) (KÖTZ, BUSCH, *J. pr.* [2] **119**, 17). — Aus dem Gemisch der beiden Stereoisomeren wurde von ZEITSCHEL, SCHMIDT (*B.* **60**, 1373) durch fraktionierte Destillation im Vakuum und fraktionierte Krystallisation der Phenylurethane die trans-Form rein erhalten; die Reindarstellung der cis-Form gelang KEATS (*Soc.* **1937**, 2004) durch Behandlung des Äthylesters der flüssigen Hexahydro-p-toluylsäure mit Methylmagnesiumjodid in Äther.

a) ***Höherschmelzendes p-Menthanol-(8), trans-Dihydro-α-terpineol*** (H 43). *V.* Im amerikanischen Holzterpentinöl bzw. dem daraus gewonnenen „Pine-Öl". (ZEITSCHEL, H. SCHMIDT, *B.* **60**, 1372). — *B.* Neben der cis-Form durch Hydrierung von α-Terpineol in Gegenwart eines Nickel-Katalysators (Z., SCH., *B.* **60**, 1376). Trennung der Stereoisomeren s. o. — Nadeln von blumigem, sehr kräftigem Terpineolgeruch (aus Petroläther). F: 35°; E: 34,7°. Kp_{760}: 209,3—209,5°. D_{20}^{20}: 0,901 (unterkühlt). n_D^{20}: 1,4631. — Läßt sich nur teilweise acetylieren. — Das Phenylurethan schmilzt bei 117—118° (Z., SCH., *B.* **60**, 1376).

b) ***Niedrigerschmelzendes p-Menthanol-(8), cis-Dihydro-α-terpineol.*** *B.* s. o. — Nadeln. Riecht schwächer als das Stereoisomere. F: 25° (KEATS, *Soc.* **1937**, 2007). — Das Phenylurethan schmilzt bei 114° (K.).

Allophanat eines Dihydro-α-terpineols $C_{12}H_{22}O_3N_2 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 30). *B.* Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in p-Menthanol-(8) (Gemisch der beiden Stereoisomeren) (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 195). — Beim Erhitzen auf 195° entstehen p-Menthen-(4(8)) (E II **5**, 54), Harnstoff und Kohlendioxyd.

18. ***Derivat des p-Menthanols-(4) oder des p-Menthanols-(8).***

8-Chlor-p-menthanol-(4) $C_{10}H_{19}OCl = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C(OH)\cdot CCl(CH_3)_2$ oder **4-Chlor-p-menthanol-(8)** $CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CCl\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexan (E II **5**, 54) und Chlorharnstoff in essigsaurer Lösung (DETOEUF, *Bl.* [4] **31**, 178). — Flüssigkeit von etwas stechendem Geruch. Kp_{14}: 120—125°. D^0: 1,063. n_D^{20}: 1,4842. — Gibt mit festem Kaliumhydroxyd in Gegenwart von Äther oder mit alkoh. Kalilauge nicht näher beschriebenes 4.8-Oxido-p-menthan (Kp: 180—185°).

19. ***1.1.3-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexan, 2.2.6-Trimethyl-hexahydrobenzylalkohol, Cyclocitronellol*** $C_{10}H_{20}O = H_2C{<}{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot C(CH_3)_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot OH$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus den Estern des Citronellols durch Einw. von Phosphorsäure bei tiefen Temperaturen und folgende Verseifung (A. MÜLLER, *B.* **54**, 1468). — $Kp_{3,5}$: 97—101°. D^{15}: 0,9023. α_D^{20}: +2,5°. Absorptionsspektrum in Alkohol: M.

Cyclocitronellolacetat $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_3C_6H_8\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Cyclocitronellol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (A. MÜLLER, *B.* **54**, 1467). — Kp_{19}: 108—111°. D^{15}: 0,9111. α_D^{20}: +2,5°. Absorptionsspektrum in Alkohol: M.

20. ***1.2.4.5-Tetramethyl-cyclohexanol-(1)*** $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot HC{<}{CH(CH_3)\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}C(CH_3)\cdot OH$. Stereoisomer mit dem E I **6**, 30 beschriebenen Präparat. — *B.* Aus 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanon-(5) (Schmelzpunkt des Semicarbazons: 204°) und Methylmagnesiumjodid in Äther (SKITA, SCHNECK, *B.* **55**, 152). — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentoxyd Δ^1-Tetrahydrodurol (E II **5**, 54).

21. ***1-Isoamyl-cyclopentanol-(1)*** $C_{10}H_{20}O = {H_2C\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH_2}{>}C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cyclopentanon und Isoamylmagnesiumbromid in Äther (HARRIS, *Am. Soc.* **51**, 2591; vgl. CHAVANNE, BECKER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36** [1927], 592). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{17}: 101°; D_4^{20}: 0,8848; n_D^{20}: 1,4549 (H.). — Gibt beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure auf 130—140° 1-Isoamyl-cyclopenten-(1) (H.; vgl. CH., B.).

22. ***1-Äthyl-2-propyl-cyclopentanol-(2)*** $C_{10}H_{20}O = {H_2C\text{———}CH_2 \atop H_2C\cdot CH(C_2H_5)}{>}C(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Äthyl-cyclopentanon-(2) und Propylmagnesiumbromid in Äther (CASE, REID, *Am. Soc.* **50**, 3065). — Kp_{42}: 115—116° (korr.). D_4^0: 0,9156; D_4^{20}: 0,8949.

23. ***1-Methyl-1-oxymethyl-3-isopropyl-cyclopentan, [1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentyl-(1)]-carbinol, Fencholalkohol, Dihydrofencholenalkohol b*** $C_{10}H_{20}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ $>C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$ (H 44). *B.* Bei der Reduktion von Dihydro-β-fencholensäuremethylester oder -amid (Syst. Nr. 893) mit Natrium und Alkohol, neben anderen Produkten (MAXWELL, *A. ch.* [9] 17, 343, 347). — Präparat aus Dihydro-β-fencholensäuremethylester: Kp_{11}: 100°; $D_4^{22,5}$: 0,8864; $n_\alpha^{22,5}$: 1,4536; $n_D^{22,5}$: 1,4558; $n_\beta^{22,5}$: 1,4609. Präparat aus Dihydro-β-fencholensäureamid: Kp_{19}: 107—108°; $D_4^{22,5}$: 0,8869; $n_\alpha^{22,5}$: 1,4533; $n_D^{22,5}$: 1,4556; $n_\beta^{22,5}$: 1,4607. — Liefert beim Leiten der Dämpfe über Infusorienerde bei 400—450° 3-Isopropyl-1-äthyliden-cyclopentan (?) (E II 5, 54) (M., *A. ch.* [9] 17, 371). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid unter Kühlung entsteht 1-Chlor-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexan (M., *A. ch.* [9] 17, 349). — Das Phenylurethan schmilzt bei 51° (M., *A. ch.* [9] 17, 347).

24. ***1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentanol-(2)*** $C_{10}H_{20}O$ = H_2C——CH_2 / $CH_3\cdot HC\cdot C(OH)(CH_3)$ $>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge beim Behandeln von 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(2) mit Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther (KASANSKI, *B.* 62, 2208). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{12}: 79—81,5°; $Kp_{8,5}$: 71—73°. D_4^{17}: 0,8971. D_4^{19}: 0,8963. n_D^{17}: 1,4559; n_D^{19}: 1,4546. — Behandlung mit Oxalsäure in siedendem Alkohol ergibt ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das bei der Hydrierung über Nickel bei 160° bis 170° vorwiegend zu 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan reduziert wird.

25. ***1.1.2-Trimethyl-5-[β-oxy-äthyl]-cyclopentan, β-[2.2.3-Trimethyl-cyclopentyl]-äthylalkohol*** $C_{10}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 $>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von Isocampholsäureäthylester mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* 61, 2278). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 109—112°. D_4^{20}: 0,9046. n_D^{20}: 1,4591. — Liefert beim Erhitzen mit 66%iger Bromwasserstoffsäure auf 125° 1.1.2-Trimethyl-5-[β-brom-äthyl]-cyclopentan.

26. ***1.2.2.3-Tetramethyl-1-oxymethyl-cyclopentan, 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentylcarbinol, Campholcarbinol, Campholalkohol*** $C_{10}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 $>C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$ (H 45). Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Reduktion von Estern der d-Campholsäure mit Natrium und Alkohol (RUPE, LÄUGER, *Helv.* 3, 276; R., FEHLMANN, *Helv.* 9, 80). Reinigung über das saure Phthalat (R., L.; R., F.). — Wachsartige Masse von unangenehm durchdringendem, an Fenchylalkohol erinnerndem Geruch. F: 64°; Kp_{10}: 96—96,5° (R., L.). D_4^{20}: 0,8820 (R., L.). $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +53,4°; $[\alpha]_D^{20}$: +67,2°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +79,4°; $[\alpha]_{435,8}^{20}$: +102,7° (Benzol; p = 10) (R., L., *Helv.* 3, 279; R., AKERMANN, *A.* 420, 30). — Liefert bei der Einw. von Zinkchlorid oder sirupöser Phosphorsäure einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (E II 5, 68, Nr. 33) (R., F., *Helv.* 9, 84). Bei der katalytischen Dehydrierung mit Kupfer entsteht in sehr geringer Menge 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-aldehyd-(1) (R., L., *Helv.* 3, 280). Erwärmen mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Rohr auf dem Wasserbad ergibt 1.2.2.3-Tetramethyl-1-brommethyl-cyclopentan (R., F., *Helv.* 9, 81).

Acetat $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Campholcarbinol und Acetylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* 9, 85). — Flüssigkeit von starkem, angenehmem Geruch. Kp_9: 101° (R., F.). D_4^{20}: 0,9433 (R., PERRET, *Helv.* 9, 104). $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +36,7°; $[\alpha]_D^{20}$: +46,7°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +55,0°; $[\alpha]_{435,8}^{20}$: +71,4° (R., P.).

Propionat $C_{13}H_{24}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Acetat. — Dünne Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch. Kp_{10}: 112° (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* 9, 85). D_4^{20}: 0,9341 (R., PERRET, *Helv.* 9, 104). $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +36,9°; $[\alpha]_D^{20}$: +46,6°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +54,9°; $[\alpha]_{435,8}^{20}$: +71,0° (R., P.).

Butyrat $C_{14}H_{26}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Acetat. — Dem Campholcarbinol ähnlich riechendes Öl. Kp_{11}: 128,5—129° (RUPE, PERRET, *Helv.* 9, 104). D_4^{20}: 0,9280. $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +35,7°; $[\alpha]_D^{20}$: +45,0°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +53,1°; $[\alpha]_{435,8}^{20}$: +68,75°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

27. ***[3-Oxy-heptyl-(3)]-cyclopropan, 3-Cyclopropyl-heptanol-(3), Äthyl-butyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_{10}H_{20}O$ = H_2C / H_2C $>CH\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-cyclopropyl-keton und Butylmagnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 36, 156; *C.* 1927 I, 2983). — Kp_{18}: 95—96°. D_4^{20}: 0,8764. n_α^{20}: 1,4476; n_D^{20}: 1,4502; n_β^{20}: 1,4555; n_γ^{20}: 1,4601.

28. *[4-Oxy-heptyl-(4)]-cyclopropan, 4-Cyclopropyl-heptanol-(4), Dipropyl-cyclopropyl-carbinol* $C_{10}H_{20}O = \begin{matrix}H_2C\\ |\\ H_2C\end{matrix}\!\!>CH\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus Propyl-cyclopropyl-keton und Propylmagnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 157; *C.* **1927** I, 2983). — Kp_{762}: 197,8—198,2°. D_4^{20}: 0,8728. n_α^{20}: 1,4460; n_D^{20}: 1,4485; n_β^{20}: 1,4540; n_γ^{20}: 1,4585.

29. *2-Methyl-4-cyclopropyl-hexanol-(4), Äthyl-isobutyl-cyclopropyl-carbinol* $C_{10}H_{20}O = \begin{matrix}H_2C\\ |\\ H_2C\end{matrix}\!\!>CH\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyl-cyclopropyl-keton und Äthylmagnesiumbromid (BRUYLANTS, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** II, 35; *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 528; *C.* **1927** II, 1019; **1928** I, 488). — Kp_{762}: 191—192°. D_4^{20}: 0,8726. n_α^{20}: 1,4450; n_D^{20}: 1,4475; n_β^{20}: 1,4530; n_γ^{20}: 1,4576.

30. ***Alkohol*** $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}\cdot OH$ ***aus Naphthensäuren.*** *B.* Bei der Reduktion von aus Naphthensäuren erhaltenen cyclischen Ketonen $C_{10}H_{18}O$ (Syst. Nr. 613) mit Natrium in feuchtem Äther (ZELINSKY, RJACHINA, *B.* **57**, 1935). — Einheitlichkeit sehr fraglich. Kp_{20}: 111—113°. D^{21}: 0,8849. n_D^{21}: 1,4526. — Liefert bei der Einw. von Jod und Phosphor das entsprechende Jodid $C_{10}H_{19}I$ (E II **5**, 31).

8. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{22}O$.

1. *[ε-Oxy-pentyl]-cyclohexan, 1-Cyclohexyl-pentanol-(5), ε-Cyclohexyl-n-amylalkohol* $C_{11}H_{22}O = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_5\cdot OH$. *B.* Aus δ-Cyclohexyl-butylmagnesiumbromid und Formaldehyd in Äther (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2388). — Kp_4: 118—119°. D_4^{25}: 0,8959. n_D^{25}: 1,4638.

2. *1-Methyl-3-sek.-butyl-cyclohexanol-(6)* $C_{11}H_{22}O = HO\cdot HC<\begin{matrix}CH_2-\!\!-\!\!-CH_2\\ CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Hydrierung von 2.2-Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-butan in Gegenwart eines Nickel-Katalysators bei 170° unter Druck (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., *C.* **1929** II, 96, 1072. — Kp_{11}: 112—114° (SCH.-K., *C.* **1929** II, 96).

3. *1.5-Dimethyl-2-isopropyl-cyclohexanol-(1), 3-Methyl-p-menthanol-(3)* $C_{11}H_{22}O = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2-\!\!-\!\!-\!\!-CH_2\\ CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. (H 47; E I 32).

a) Präparat aus l-Menthon (E I 32). Zur Bildung aus l-Menthon und Methylmagnesiumjodid in Äther nach WANIN (Ж. **44**, 1068; *C.* **1913** I, 24) vgl. READ, WATTERS, *Soc.* **1929**, 2170. — Nach Minze riechendes Öl. Kp_{17}: 101—102°; D_4^{25}: 0,8964; n_D^{25}: 1,4605; $[\alpha]_D^{16}$: —6,5° (R., W., *Soc.* **1929**, 2167, 2170). — Spaltet beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 140° oder mit Kaliumdisulfat auf 130° Wasser ab unter Bildung von rechtsdrehendem 1.5-Dimethyl-2-isopropyl-cyclohexen-(1 oder 6) oder 5-Methyl-2-isopropyl-1-methylen-cyclohexan oder Gemischen dieser Verbindungen (E II **5**, 69).

b) Präparat aus invertiertem l-Menthon (vgl. H 47). *B.* Aus invertiertem l-Menthon ($[\alpha]_D$: +15,55°) und Methylmagnesiumjodid in Äther (OGATA, MIYASHITA, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 484, S. 4, 474, 476; *C.* **1922** III, 826). — Kp_8: 83°. D_4^{18}: 0,8991. $[\alpha]_D$: +9,74°. — Spaltet beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck oder beim Erwärmen mit Zinkchlorid in analoger Weise Wasser ab wie Präparat a).

c) Präparat aus d-Isomenthon. *B.* Aus d-Isomenthon und Methylmagnesiumjodid in Äther (READ, WATTERS, *Soc.* **1929**, 2171). — Kp_{20}: 105—106°. D_4^{25}: 0,8959. n_D^{16}: 1,4658; n_D^{25}: 1,4640. $[\alpha]_D^{16}$: +26,95°. — Spaltet beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 140° in analoger Weise Wasser ab wie Präparat a).

4. *1.3-Dipropyl-cyclopentanol-(2)* $C_{11}H_{22}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\\ |\\ H_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}>CH\cdot OH$. Ist in den als 1°.3°-Dipropyl-cyclopentanol-(2°) und 1°.3°-Dipropyl-cyclopentanol-(2t) bezeichneten stereoisomeren Formen bekannt (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] **45**, 763). Beide Formen entstehen gleichzeitig bei der Wasserstoff-Anlagerung an cis-1.3-Dipropyl-cyclopentanon-(2); 1°.3°-Dipropyl-cyclopentanol-(2°) bildet sich in überwiegender Menge bei der Hydrierung in Essigsäure bei Gegenwart von Platinschwarz, 1°.3°-Dipropyl-cyclopentanol-(2t) entsteht als Hauptprodukt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol (V., F.). Beim Erhitzen auf 180° lagert sich die Natriumverbindung des 1°.3°-Dipropyl-cyclopentanols-(2°) in 1°.3°-Dipropyl-cyclopentanol-(2t) um. Das saure Phthalat des 1°.3°-Dipropyl-cyclopentanols-(2°) wird bedeutend langsamer verseift als das saure Phthalat des Stereoisomeren.

a) $1^c.3^c$-Dipropyl-cyclopentanol-(2^c). *B.* s. o. — F: 33—33,5°; Kp_8: 106° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] **45**, 765). — 3.5-Dinitro-benzoat. F: 40,5—41,5°. — Saures Phthalat. F: 117—119°. — Phenylurethan. F: 118—119°.

b) $1^c.3^c$-Dipropyl-cyclopentanol-(2^t). *B.* s. o. — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{11}: 108—109° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] **45**, 765). D_4^{11}: 0,8930. n_D^{11}: 1,4578. — 3.5-Dinitro-benzoat. F: 45—46°. — Saures Phthalat. F: 58,5—59,5°. — Phenylurethan. F: 46—47°.

5. ***1.1.2.5-Tetramethyl-2-[α-oxy-äthyl]-cyclopentan, Methyl-[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-carbinol*** $C_{11}H_{22}O$ = $\begin{matrix}H_2C\text{——}CH_2\\ CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot OH$.
B. Aus rechtsdrehendem 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-aldehyd-(1) und Methylmagnesiumjodid in Äther (RUPE, LÄUGER, *Helv.* **3**, 295). — Öl von angenehmem, schwach campherartigem Geruch. Kp_{11}: 96—98°. — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft. Liefert mit CrO_3 in Eisessig 1.1.2.5-Tetramethyl-2-acetyl-cyclopentan.

6. ***[3-Oxy-octyl-(3)]-cyclopropan, 3-Cyclopropyl-octanol-(3), Äthyl-pentyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_{11}H_{22}O$ = $\begin{matrix}H_2C\\ H_2C\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylcyclopropylketon und n-Amylmagnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 157; *C.* **1927** I, 2983). — Kp_{19}: 110,5—111,5°. D_4^{20}: 0,8723. n_α^{20}: 1,4489; n_D^{20}: 1,4516; n_β^{20}: 1,4569; n_γ^{20}: 1,4614.

7. ***[4-Oxy-octyl-(4)]-cyclopropan, 4-Cyclopropyl-octanol-(4), Propyl-butyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_{11}H_{22}O$ = $\begin{matrix}H_2C\\ H_2C\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$.
B. Aus Propylcyclopropylketon und Butylmagnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 157; *C.* **1927** I, 2983). — Kp_{14}: 103—104°. D_4^{20}: 0,8715. n_α^{20}: 1,4480 [1]); n_D^{20}: 1,4505; n_β^{20}: 1,4558; n_γ^{20}: 1,4605.

8. ***2-Methyl-4-cyclopropyl-heptanol-(4), Propyl-isobutyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_{11}H_{22}O$ = $\begin{matrix}H_2C\\ H_2C\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylcyclopropylketon und Propylmagnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** II, 35; *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 528; *C.* **1927** II, 1019; **1928** I, 488). — Kp_{12}: 89—90°. D_4^{20}: 0,8674. n_α^{20}: 1,4459; n_D^{20}: 1,4479; n_β^{20}: 1,4534; n_γ^{20}: 1,4581.

9. ***Undecanaphthenol*** $C_{11}H_{22}O = C_{11}H_{21}\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Undecanaphthensäure-äthylester mit Natrium und Alkohol (KOMPPA, *B.* **62**, 1568). — Dickes Öl von an höhere aliphatische Alkohole erinnerndem Geruch. Kp: 236,5—237,5°. D_4^{20}: 0,9025. n_α^{20}: 1,4625; n_D^{20}: 1,4647; n_β^{20}: 1,4706; n_γ^{20}: 1,4753.

9. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{24}O$.

1. ***[ζ-Oxy-n-hexyl]-cyclohexan, 1-Cyclohexyl-hexanol-(6), ζ-Cyclohexyl-n-hexylalkohol*** $C_{12}H_{24}O = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_6\cdot OH$. *B.* Aus δ-Cyclohexyl-butylmagnesiumbromid und Äthylenoxyd in siedendem Äther, später in siedendem Benzol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2388). — Kp_4: 123—124°. D_4^{25}: 0,8963. n_D^{25}: 1,4648.

2. ***1-Methyl-2-äthyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(2), 2-Äthyl-p-menthanol-(2)*** $C_{12}H_{24}O = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{——————}CH_2\\ C(C_2H_5)(OH)\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Tetrahydrocarvon und Äthylmagnesiumbromid in Äther (RUPE, *A.* **459**, 212). — Dickflüssiges Öl von unangenehmem, etwas stechendem Geruch. Kp_{11}: 106,5—107,5°. D_4^{20}: 0,9082. $[\alpha]_D^{20}$: —29,1°. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion bei 20° für λ = 656,3—486,1 mμ: R.

3. ***1-Methyl-3-äthyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3), 3-Äthyl-p-menthanol-(3)*** $C_{12}H_{24}O = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{——————}CH_2\\ CH_2\cdot C(C_2H_5)(OH)\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$.

a) Präparat aus l-Menthon. *B.* Aus l-Menthon und Äthylmagnesiumjodid in Äther (READ, WATTERS, *Soc.* **1929**, 2170). — Nach Minze riechende Flüssigkeit. Kp_{759}: 217—219°. D_4^{20}: 0,8992. n_D^{20}: 1,4650. $[\alpha]_D^{16}$: +1,5°. — Spaltet beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure

---
[1]) Im Original Druckfehler; obiger Wert wurde aus der Mol.-Refraktion berechnet.

auf 160° Wasser ab unter Bildung von rechtsdrehendem 1-Methyl-3-äthyl-4-isopropyl-cyclohexen-(2 oder 3) oder 1-Methyl-4-isopropyl-3-äthyliden-cyclohexan oder Gemischen dieser Verbindungen (E II 5, 70).

b) Präparat aus invertiertem l-Menthon. *B.* Aus invertiertem l-Menthon ($[\alpha]_D$: $+26,4^0$) und Äthylmagnesiumjodid in Äther (OGATA, MIYASHITA, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 484, S. 5, 477; *C.* **1922** III, 826). — Kp_4: 84—85°. D_4^{17}: 0,9040. $[\alpha]_D$: $+10^0$. — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise in Menthon über. Spaltet beim Erwärmen mit Zinkchlorid in analoger Weise Wasser ab wie Präparat a).

c) Präparat aus d-Isomenthon. *B.* Aus d-Isomenthon und Äthylmagnesiumjodid in Äther (READ, WATTERS, *Soc.* **1929**, 2171). — Kp_{10}: 105—106°. D_4^{25}: 0,8985. n_D^{25}: 1,4648. $[\alpha]_D^{17}$: $+22,0^0$. — Spaltet beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 160° in analoger Weise Wasser ab wie Präparat a).

4. ***1.2.2-Trimethyl-1-oxymethyl-3-isopropyl-cyclopentan, [1.2.2-Trimethyl-3-isopropyl-cyclopentyl]-carbinol,*** Dimethylcampholalkohol $C_{12}H_{24}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 $>C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Reduktion von Dimethylcampholsäure-phenylester (Syst. Nr. 893) mit Natrium und Alkohol (HALLER, RAMART, *C. r.* **178**, 685). — Kp_{20}: 139—140°. $[\alpha]_D^{14}$: $+32^0$.

5. ***[4-Oxy-nonyl-(4)]-cyclopropan, 4-Cyclopropyl-nonanol-(4), Propyl-pentyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_{12}H_{24}O$ = H_2C / H_2C $>CH\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Propylcyclopropylketon und n-Amylmagnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 158; *C.* **1927** I, 2983). — Kp_{18}: 120—121°. D_4^{20}: 0,8679. n_α^{20}: 1,4491; n_D^{20}: 1,4517; n_β^{20}: 1,4571; n_γ^{20}: 1,4617.

6. ***[5-Oxy-nonyl-(5)]-cyclopropan, 5-Cyclopropyl-nonanol-(5), Dibutyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_{12}H_{24}O$ = H_2C / H_2C $>CH\cdot C(OH)([CH_2]_3\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Butylcyclopropylketon und Butylmagnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 158; *C.* **1927** I, 2983). — Kp_{14}: 117,5—118,0°. D_4^{20}: 0,8701. n_α^{20}: 1,4496; n_D^{20}: 1,4521; n_β^{20}: 1,4575; n_γ^{20}: 1,4621.

10. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{26}O$.

1. ***1-Methyl-3-propyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3), 3-Propyl-p-menthanol-(3)*** $C_{13}H_{26}O = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 —— CH_2\\ CH_2\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)(OH)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

a) Präparat aus l-Menthon. *B.* Aus l-Menthon und Propylmagnesiumjodid in Äther (READ, WATTERS, *Soc.* **1929**, 2171). — Kp_{16}: 123—125°. D_4^{25}: 0,8957. n_D^{25}: 1,4664. $[\alpha]_D^{17}$: —0,7°. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 150° rechtsdrehendes 1-Methyl-3-propyl-4-isopropyl-cyclohexen-(2 oder 3) oder 1-Methyl-4-isopropyl-3-propyliden-cyclohexan oder Gemische dieser Verbindungen (E II 5, 72).

b) Präparat aus invertiertem l-Menthon. *B.* Aus invertiertem l-Menthon ($[\alpha]_D$: $+26,4^0$) und Propylmagnesiumjodid in Äther (OGATA, MIYASHITA, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 484, S. 5, 479; *C.* **1922** III, 826). — Kp_4: 94—96°. D_4^{16}: 0,8996. $[\alpha]_D^{16}$: $+7,4^0$. — Gibt beim Erwärmen mit Zinkchlorid zwei rechtsdrehende Kohlenwasserstoffe [1-Methyl-3-propyl-4-isopropyl-cyclohexen-(2 oder 3) oder 1-Methyl-4-isopropyl-3-propyliden-cyclohexan] (E II 5, 72).

2. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-[β-oxy-isopropyl]-cyclohexan, β-[p-Menthyl-(2)]-propylalkohol*** $C_{13}H_{26}O = H_2C<\begin{matrix}CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\\ CH_2 —— CH(CH_3)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* In geringer Menge aus α-[2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden]-propionsäure-äthylester und Natrium in siedendem Alkohol (BECHERER, *Helv.* **8**, 194). — Flüssigkeit von unangenehmem, phenolartigem Geruch. Kp_{12}: 127—131°.

3. ***1.1.2.5-Tetramethyl-2-[α-oxy-butyl]-cyclopentan, Propyl-[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl-(1)]-carbinol*** $C_{13}H_{26}O$ = H_2C——CH_2 / $CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ $>C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Campholsäureäthylester (Syst. Nr. 893) und Propylmagnesiumchlorid oder -bromid in Äther (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 382). — Wahrscheinlich Gemisch von Stereoisomeren. Erstarrt beim Abkühlen mit Eis-Kochsalz-

Gemisch teilweise zu Krystallen vom Schmelzpunkt 58°. Kp_{15}: 126—129°. — Gibt kein Phenylurethan.

4. ***[4-Oxy-decyl-(4)]-cyclopropan, 4-Cyclopropyl-decanol-(4), Propyl-n-hexyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_{13}H_{26}O = \begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>CH\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Propylcyclopropylketon und n-Hexylmagnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 158; *C.* **1927** I, 2983). — Kp_{16}: 134,5—135,5°. D_4^{20}: 0,8656. n_α^{20}: 1,4499; n_D^{20}: 1,4524; n_β^{20}: 1,4578; n_γ^{20}: 1,4627.

5. ***[5-Oxy-decyl-(5)]-cyclopropan, 5-Cyclopropyl-decanol-(5), Butyl-pentyl-cyclopropyl-carbinol*** $C_{13}H_{26}O = \begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>CH\cdot C(OH)(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Butylcyclopropylketon und n-Amylmagnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 159; *C.* **1927** I, 2983). — Kp_{18}: 433,5—134,0°. D_4^{20}: 0,8646. n_α^{20}: 1,4506; n_D^{20}: 1,4532; n_β^{20}: 1,4586; n_γ^{20}: 1,4633.

11. Tetrahydroelemol $C_{15}H_{30}O = C_{15}H_{29}\cdot OH$ (E I 35). Besitzt vielleicht nebenstehendes Kohlenstoffskelett; zur Einheitlichkeit und Konstitution des Ausgangsmaterials (Elemol) vgl. RUZICKA, VAN VEEN, *A.* **476**, 78, 84. — *B.* Durch Hydrieren von Elemol (S. 108) bei Gegenwart von Platinschwarz in Essigester (RUZICKA, PFEIFFER, *Helv.* **9**, 852) oder in Cyclohexan (R., VAN VEEN, *A.* **476**, 89). Man reinigt über das 4-Nitro-benzoat und 3.5-Dinitro-benzoat (DOLL, NERDEL, *Ber. Schimmel* **1940**, 48; *C.* **1940** II, 3038). — F: 59—61° (D., N.), 58—59° (R., PF.). Kp_{12}: 136—139° (R., PF.). D_{15}^{65}: 0,8903 (D., N.). Zum Drehungsvermögen vgl. D., N. — Abspaltung von Wasser unter Bildung von Tetrahydroelemen (E II 5, 73) erfolgt beim Behandeln mit Ameisensäure in der Kälte (R., PF., *Helv.* **9**, 853) oder in der Siedehitze (R., VAN V., *A.* **476**, 103) sowie beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in Äther in der Kälte und Zersetzen des Reaktionsprodukts bei 160° (R., VAN V., *A.* **576**, 104). Beim Aufbewahren einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung in Äther bei 0° entsteht Tetrahydroelemylchlorid (E II 5, 33) (R., VAN V.).

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}C-C\\C-C\end{matrix}\!>C-C<\!\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$$
$$\begin{matrix}|\\C-C-C\\|\\C\end{matrix}$$

12. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{32}O$.

1. ***1-Methyl-cyclopentadecanol-(1)*** $C_{16}H_{32}O = \begin{matrix}H_2C\cdot[CH_2]_6\\|\\H_2C\cdot[CH_2]_6\end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Cyclopentadecanon und Methylmagnesiumjodid in Äther, neben anderen Produkten (RUZICKA, SCHINZ, PFEIFFER, *Helv.* **11**, 699). — Blättchen (aus Methanol). F: 85—86°. Löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit 90%iger Ameisensäure auf dem Wasserbad 1-Methyl-cyclopentadecen-(1).

2. ***1-Methyl-cyclopentadecanol-(3), Muscol*** $C_{16}H_{32}O = \begin{matrix}HO\cdot CH\cdot CH_2\\|\\H_2C\cdot[CH_2]_{11}\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_3$.

Rechtsdrehende Form. Zur Konstitution des Ausgangsmaterials (Muscon) vgl. RUZICKA, *Helv.* **9**, 718, 1013; R., STOLL, *Helv.* **17** [1934], 1308. — *B.* Beim Kochen von Muscon (Syst. Nr. 614) mit Natrium in Alkohol (R., *Helv.* **9**, 722) oder in Isoamylalkohol (WALBAUM, *J. pr.* [2] **113**, 168; SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1926**, 156; *C.* **1926** II, 789). — Campherähnliche, schwach riechende Masse (R.). F: 38° (W.; SCHIMMEL & Co.), 35° (R.). Kp_1: ca. 140° (R.). $\alpha_D^{c.a.20}$: +14,9° (unterkühlt; l = 10 cm) (R.). — Beim Kochen mit Phosphortribromid in Benzol entsteht neben anderen Produkten Muscen (E II 5, 75) (R.). Liefert beim Kochen mit konz. Ameisensäure das nicht näher beschriebene Formiat (Kp_8: 173° bis 175°) (W.; SCHIMMEL & Co.). — Phenylurethan $C_{23}H_{37}O_2N$. F: 97—98° (W.; SCHIMMEL & Co.).

3. ***1-Methyl-cyclopentadecanol-(4)*** $C_{16}H_{32}O = \begin{matrix}HO\cdot HC\cdot[CH_2]_2\\|\\H_2C\cdot[CH_2]_{10}\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Methyl-cyclopentadecanon-(4) mit Natrium in Alkohol (RUZICKA, *Helv.* **9**, 1015). — Campherähnliche Masse. F: 55°. Kp_1: ca. 140°.

4. ***1-Methyl-cyclopentadecanol-(5)*** $C_{16}H_{32}O = \begin{matrix}HO\cdot HC\cdot[CH_2]_3\\|\\H_2C\cdot[CH_2]_9\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Methyl-cyclopentadecanon-(5) mit Natrium und Alkohol (RUZICKA, *Helv.* **9**, 1015). — Campherähnliche Masse. F: 50°. Kp_1: ca. 140°.

5. ***1-Methyl-1.3.3-tripropyl-cyclohexanol-(2)*** $C_{16}H_{32}O$ = $H_2C<\frac{C(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(OH)}{CH_2 \text{———} CH_2}>C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (E I 35). *B.* Aus 1-Methyl-1.3.3-tripropyl-cyclohexanon-(2) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, *A. ch.* [9] **16**, 204). — Viscose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{27}: 173° (korr.). $D_4^{24,9}$: 0,9031. $n_\alpha^{24,7}$: 1,4729; $n_D^{24,7}$: 1,4753; $n_\beta^{24,7}$: 1,4811. — Gibt kein Phenylurethan.

13. Cycloheptadecanol, Dihydrozibetol $C_{17}H_{34}O = \begin{matrix} H_2C\cdot[CH_2]_7 \\ | \\ H_2C\cdot[CH_2]_7 \end{matrix}>CH\cdot OH$. *B.* Bei der Hydrierung von Zibetol (S. 100) und von Zibeton (Syst. Nr. 619) in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (RUZICKA, SCHINZ, SEIDEL, *Helv.* **10**, 703). Reinigung über das saure Phthalat (R., SCH., S.). — Schwach riechende Masse. F: 80°; $Kp_{0,5}$: 155° (R., SCH., S.). Dicke einer monomolekularen Schicht auf Wasser bei 1° und 13°: BÜCHNER, KATZ, SAMWEL, *Ph. Ch.* [B] **5**, 329. — Liefert in Benzol bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Cycloheptadecanon und andere Produkte (R., SCH., S.). Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 180—200° entsteht Cycloheptadecen (E II **5**, 76), das in geringer Menge auch neben Bromcycloheptadecan bei der Einw. von Phosphortribromid auf die Lösung in Benzol gebildet wird (R., SCH., S., *Helv.* **10**, 700).

14. 1.1.3.3-Tetrapropyl-cyclohexanol-(2) $C_{18}H_{36}O$ = $H_2C<\frac{CH_2\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2}{CH_2\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2}>CH\cdot OH$ (E I 35). *B.* Aus 1.1.3.3-Tetrapropyl-cyclohexanon-(2) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, *A. ch.* [9] **16**, 202). — F: 24°. Kp_{25}: 188° (korr.). $D_4^{25,1}$: 0,8996. $n_\alpha^{25,5}$: 1,4728; $n_D^{25,5}$: 1,4753; $n_\beta^{25,5}$: 1,4810.

15. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{38}O$.

1. ***2-Methyl-1.1.5.5-tetrapropyl-cyclohexanol-(6)*** $C_{19}H_{38}O$ = $CH_3\cdot HC<\frac{CH_2 \text{———} CH_2}{C(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(OH)}>C(CH_2\cdot C_2H_5)_2$ (E I 35). *B.* Aus 2-Methyl-1.1.5.5-tetrapropyl-cyclohexanon-(6) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, *A. ch.* [9] **16**, 205). — Viscose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{18}: 184° (korr.). $D_4^{25,7}$: 0,9004 $n_\alpha^{25,8}$: 1,4722; $n_D^{25,8}$: 1,4746; $n_\beta^{25,8}$: 1,4805.

2. ***5-Methyl-1.1.3.3-tetrapropyl-cyclohexanol-(2)*** $C_{19}H_{38}O$ = $CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2}{CH_2\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2}>CH\cdot OH$ (E I 35). *B.* Aus 5-Methyl-1.1.3.3-tetrapropyl-cyclohexanon-(2) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, *A. ch.* [9] **16**, 207). — Viscose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{16}: 178° (korr.). $D_4^{23,6}$: 0,8906. $n_\alpha^{24,4}$: 1,4699; $n_D^{24,4}$: 1,4723; $n_\beta^{24,4}$: 1,4782. [BEHRLE]

2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_6H_{10}O$.

1. ***Cyclohexen-(1)-ol-(1), Δ^1-Tetrahydrophenol*** $C_6H_{10}O = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH}{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot OH$ ist desmotrop mit Cyclohexanon, Syst. Nr. 612.

Methyl-Δ^1-cyclohexenyl-äther, 1-Methoxy-cyclohexen-(1), Δ^1-Tetrahydroanisol $C_7H_{12}O = C_6H_9\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Cyclohexanon-dimethylacetal mit Benzoylchlorid und Chinolin auf 60—70° unter Ausschluß von Feuchtigkeit (WIELAND, GARBSCH, *B.* **59**, 2492). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 36°. — Ist gegen Permanganat, Brom, Benzopersäure und Stickstoffdioxyd stark ungesättigt. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumschwarz in Äther Hexahydroanisol. Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure Cyclohexanon.

Δ^1-Cyclohexenyl-acetat, 1-Acetoxy-cyclohexen-(1) $C_8H_{12}O_2 = C_6H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 48). *B.* Durch teilweise Hydrierung von Phenol in Gegenwart von Nickel-Bimsstein bei 150° unter 18—22 mm Druck und Eintragen des Reaktionsprodukts, das die Enolform des Cyclohexanons enthält, in ein siedendes Gemisch von Acetanhydrid und Natriumacetat (GRIGNARD, MINGASSON, *C. r.* **185**, 1554; vgl. GR., M., *Bl.* [4] **41**, 761; GR., *Bl. Soc. chim. Belg.* **37** [1928], 55). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{17}: 75—77°; D_4^{15}: 1,0237;

n_D^{15}: 1,4732 (GR., M.). — Wird bei 10-stdg. Erhitzen im Rohr auf 300° in Essigsäure und einen gegen 200° siedenden Kohlenwasserstoff gespalten (HOFMANN, DAMM, *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 130; *C.* **1926** I, 2343). Bleibt bei 5-tägigem Kochen mit Wasser unverändert (GR., M.). Gibt bei der Hydrolyse mit siedender 10%iger wäßriger Oxalsäure-Lösung stark enolisiertes Cyclohexanon (GR., M.; GR.).

Carbäthoxy-Derivat des Cyclohexen-(1)-ols-(1) $C_9H_{14}O_3 = C_6H_9\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ (E I 35). Vgl. dazu noch HALLER, BAUER, *A. ch.* [10] **1**, 294.

6-Nitro-1-methoxy-cyclohexen-(1)(?) $C_7H_{11}O_3N = H_2C<{CH_2\cdot CH(NO_2) \atop CH_2 \text{———} CH}>C\cdot O\cdot CH_3$(?) bzw. desmotrope Form. *B.* Das Kaliumsalz der aci-Form entsteht bei der Einw. von 5 Mol 4n-methylalkoholischer Kalilauge auf 1.2-Dibrom-1-nitro-cyclohexan (WIELAND, GARBSCH, CHAVAN, *A.* **461**, 296, 305). — Nicht rein erhalten. Ungemein stechend riechendes, mit Wasserdampf flüchtiges, im Hochvakuum nur unter teilweiser Zersetzung siedendes Öl. — Verharzt äußerst leicht. Das Kaliumsalz gibt mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure eine Verbindung $C_7H_{10}O_4N_2$ (gelbliche Nadeln aus Alkohol; zersetzt sich bei 122—125°; alkal. Lösungen sind orange). Bei der Umsetzung des Kaliumsalzes mit Hydroxylaminhydrochlorid in Wasser entsteht eine bei 122° (Zers.) schmelzende Substanz, die in 0,1 n-Schwefelsäure löslich ist, ammoniakalische Silber-Lösung reduziert und mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gibt. — Freies 6-Nitro-1-methoxy-cyclohexen-(1) und das Kaliumsalz geben mit Eisenchlorid eine dunkel-olivbraune Färbung.

2. ***Cyclohexen-(1)-ol-(3), Δ^2-Tetrahydrophenol*** $C_6H_{10}O = H_2C<{CH{=}CH \atop CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot OH$ (H 48; E I 35). *B.* In geringer Menge bei der Oxydation von Cyclohexen mit einer kalten Lösung von Chromtrioxyd in Acetanhydrid + Tetrachlorkohlenstoff und nachfolgenden Verseifung (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **61**, 462). Zur Bildung aus Cyclohexen und Sauerstoff in Gegenwart von Osmiumdioxyd in Aceton (WILLSTÄTTER, SONNENFELD, *B.* **46**, 2957) vgl. KÖTZ, RICHTER, *J. pr.* [2] **111**, 383. Cyclohexen-(1)-ol-(3) entsteht neben anderen Produkten auch beim Behandeln von Cyclohexen mit Sauerstoff in Gegenwart von Osmiumdioxyd auf Asbest in Benzol (MEDWEDEW, ALEXEJEW, *Sbornik Rabot chim. Inst. Karpov* **1927** [Bach-Festschrift], 121; *C.* **1927** II, 1012). Bei der Verseifung des Acetats mit siedender alkoholischer Kalilauge (HOFMANN, DAMM, *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 129; *C.* **1926** I, 2343). Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Cyclohexenoxyd mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (BEDOS, *C. r.* **177**, 112; *Bl.* [4] **39**, 300). — Kp: 161° bis 163° unter geringer Zersetzung (H., D.), 164—166° unter teilweiser Zersetzung (B.); Kp_7: 65° (B.). D_{25}^{25}: 1,00; n_D^{25}: 1,499 (B.).

Wird durch Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure in der Kälte zu Cyclohexen-(1)-on-(3) oxydiert (KÖTZ, RICHTER, *J. pr.* [2] **111**, 398). Liefert beim Behandeln mit 1/3 Mol Benzopersäure in Chloroform und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Essigsäure Cyclohexantriol-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 108° (K., R., *J. pr.* [2] **111**, 387). Gibt bei der Einw. von alkalifreier unterchloriger Säure in Wasser 2-Chlor-cyclohexandiol-(1.3)(?) und 2-Chlor-cyclohexen-(1)-on-(3) (K., R., *J. pr.* [2] **111**, 390). Beim Aufbewahren mit Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure entsteht 3-Äthoxy-cyclohexen-(1) (HOFMANN, DAMM, *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 129; *C.* **1926** I, 2343). Gibt mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und konz. Schwefelsäure eine intensive blaurote Färbung (H., D.).

Äthyl-Δ^2-cyclohexenyl-äther, 3-Äthoxy-cyclohexen-(1), Δ^2-Tetrahydrophenetol $C_8H_{14}O = C_6H_9\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 48; E I 35). *B.* Bei der Einw. von siedender Natriumäthylat-Lösung auf 1.2-Dibrom-cyclohexan und auf 3-Chlor-cyclohexen-(1) (HOFMANN, DAMM, *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 113, 127; *C.* **1926** I, 2343). Neben Δ^2-Cyclohexenylamin bei 10-stdg. Erhitzen von 1.2-Dibrom-cyclohexan mit 20%igem alkoholischem Ammoniak im Rührautoklaven auf 100—120° (H., D., *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 111; *C.* **1926** I, 2343). Beim Aufbewahren einer mit etwas Schwefelsäure versetzten alkoh. Lösung von Cyclohexen-(1)-ol-(3) (H., D., *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 129). — Wird beim Kochen mit starker Salpetersäure zu Bernsteinsäure oxydiert (H., D.). Zur Oxydation mit kalter Permanganat-Lösung (BRUNEL, *C. r.* **150**, 988) vgl. H., D., *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 117. Wird bei längerem Aufbewahren an der Luft dickflüssig und verliert den charakteristischen pfefferminzähnlichen Geruch (H., D.). Gibt bei der Einw. von Brom in Eisessig 2.3-Dibrom-1-äthoxy-cyclohexan (H., D.). Gibt beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 160—175° (BAYER & Co., D. R. P. 339563; *C.* **1921** IV, 1225; *Frdl.* **13**, 206; H., D.) oder beim Leiten über Fasertonerde bei 300° (B. & Co.) Cyclohexadien-(1.3). — Gibt mit gleichen Teilen Alkohol und Schwefelsäure eine blaurote Färbung (H., D.).

Δ^2-Cyclohexenyl-acetat, 3-Acetoxy-cyclohexen-(1) $C_8H_{12}O_2 = C_6H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 48-stdg. Kochen von 1.2-Dibrom-cyclohexan oder bei 1-stdg. Kochen von 3-Chlor-cyclohexen-(1) mit Kaliumacetat in Eisessig (HOFMANN, DAMM, *Mitt. Kohlenforschungsinst.*

Breslau **2**, 128, 130; *C.* **1926** I, 2343). Aus Cyclohexen-(1)-ol-(3) durch Umsetzung mit Acetylchlorid in Pyridin oder durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Kötz, Richter, *J. pr.* [2] **111**, 385, 386). — Angenehm fruchtartig riechendes Öl. Kp: 180—182° (H., D.); Kp_{11}: 62° (K., R.). D_{15}^{20}: 0,9985 (K., R.). — Entfärbt sofort Permanganat-Lösung (H., D.; K., R.) und Brom-Lösung (K., R.), reagiert aber nicht mit Benzopersäure (K., R.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von palladinierter Kohle in Alkohol Cyclohexylacetat (K., R.). — Gibt mit gleichen Teilen Alkohol und konz. Schwefelsäure eine intensive blaurote Färbung (H., D.).

3. ***Cyclohexen-(1)-ol-(4), Δ^3-Tetrahydrophenol*** $C_6H_{10}O$ = $HC{<}{CH\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot OH$ (H 49). *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 4-Chlor-cyclohexanol-(1) mit Natrium in Äther (Sabetay, Palfray, *Bl.* [4] **43**, 908). Neben Cyclohexadien beim Destillieren von Cyclohexandiol-(1.3) oder Cyclohexandiol-(1.4) mit wenig 64,5%iger Schwefelsäure (Senderens, *C. r.* **180**, 791, 793). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Cyclohexandiol-(1.4) mit 3 Mol konz. Salzsäure auf 100° (Palfray, Rothstein, *C. r.* **189**, 701). — Ziemlich zähflüssiges Öl von charakteristischem, durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack (Sa., P.). Kp_{750}: 165—166° (korr.) (Se.); Kp_{14}: 67—68° (Sa., P.). D^{20}: 0,9425 (Sa., P.); D^{10}: 0,993 (Se.). n_D^{20}: 1,4627 (Sa., P.). Magnetische Susceptibilität: Pascal, *C. r.* **180**, 1596 [1]). — Entfärbt Brom und Permanganat (Sa., P.; Se.). Geht bei weiterem Erhitzen mit 64,5%iger Schwefelsäure in Cyclohexadien über (Se.). Gibt mit alkoh. Schwefelsäure eine gelbe Färbung (Se.).

Phenylurethan $C_{13}H_{15}O_2N$. F: 82° (Maquennescher Block) (Sabetay, Palfray, *Bl.* [4] **43**, 908), 79° (Senderens, *C. r.* **180**, 792).

Äthyl-Δ^3-cyclohexenyl-äther, 4-Äthoxy-cyclohexen-(1), Δ^3-Tetrahydrophenetol $C_8H_{14}O = C_6H_9\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten bei der Destillation einer durch Umsetzung des entsprechenden Jodids mit Silberoxyd erhaltenen wäßr. Lösung von Dimethyl-[4-äthoxy-cyclohexyl]-[4-äthoxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd (v. Braun, Hahn, *B.* **55**, 3775). — Leicht bewegliche, erfrischend und zugleich beißend riechende Flüssigkeit. Kp: 158—160°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 80° festes 1.4-Dibrom-cyclohexan und geringere Mengen flüssiges 1.4-Dibrom-cyclohexan(?).

Δ^3-Cyclohexenyl-acetat, 4-Acetoxy-cyclohexen-(1) $C_8H_{12}O_2 = C_6H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexen-(1)-ol-(4) durch Einw. von Acetanhydrid (Senderens, *C. r.* **180**, 792). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 178—180° (korr.; unter geringer Zersetzung). — Entfärbt Permanganat-Lösung. Gibt mit alkoh. Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

4. ***1-Oxymethyl-cyclopenten-(1), Δ^1-Cyclopentenyl-carbinol*** $C_6H_{10}O$ = $ {H_2C\cdot CH \atop H_2C\cdot CH_2}{>}C\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht wahrscheinlich in geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion von Acrolein in verd. Schwefelsäure an Bleielektroden bei 90° (Read, Freer, *Am. Soc.* **48**, 1403, 1404). — Kp: 162—165°.

2. Oxy-Verbindungen $C_7H_{12}O$.

1. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-ol-(4), Δ^1-Tetrahydro-p-kresol*** $C_7H_{12}O$ = $HO\cdot C{<}{CH\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Methyl-cyclohexanon-(4), Syst. Nr. 612.

[4-Methyl-Δ^1-cyclohexenyl]-acetat, 4-Acetoxy-1-methyl-cyclohexen-(3) $CH_3\cdot C_6H_8\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 49). *B.* Entsteht aus p-Kresol analog Δ^1-Cyclohexenyl-acetat (S. 59) (Grignard, Mingasson, *C. r.* **185**, 1555; *Bl.* [4] **41**, 762). — Kp: 191—192°; Kp_{12}: 92—93°. D_4^{16}: 0,9813. n_D^{16}: 1,4609.

2. ***1-Oxymethyl-cyclohexen-(2 oder 3), Δ^2(oder Δ^3)-Cyclohexenylcarbinol, Δ^2 (oder Δ^3)-Tetrahydrobenzylalkohol*** $C_7H_{12}O = H_2C{<}{CH:CH \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot OH$ oder $HC{<}{CH\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von Äthylbenzoat mit Natrium in absol. Alkohol (de Pommereau, *C. r.* **174**, 686; *Bl.* [4] **31**, 692). — Kp_{760}: 188°. — Nimmt in Schwefelkohlenstoff-Lösung 2 Atome Brom auf. — Das Phenylurethan schmilzt bei 63°.

---

[1]) Es ist nicht mit Sicherheit festzustellen, ob tatsächlich Cyclohexen-(1)-ol-(4) untersucht wurde.

3. ***1-[β-Oxy-äthyl]-cyclopenten-(2), β-[Δ²-Cyclopentenyl]-äthylalkohol*** $C_7H_{12}O$ = HC:CH / $H_2\dot{C}\cdot CH_2$ >CH·CH_2·CH_2·OH. *B.* Bei der Reduktion von Δ^2-Cyclopentenyl-essigsäure-äthylester mit Natrium und Alkohol (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2447). — Kp_{16}: 86—87°. D_4^{20}: 0,9446. n_D^{20}: 1,4721.

3. Oxy-Verbindungen $C_8H_{14}O$.

1. ***1.2-Dimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(1), Cantharenol*** $C_8H_{14}O$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH:C(CH_3)\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)\cdot OH$ (E I 36). Kp_{23}: ca. 71—73°; D^{15}: 0,9313; n_D^{15}: 1,4647 (GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **181**, 920). — Das Phenylurethan schmilzt bei 105°.

2. ***1.1-Dimethyl-2-[α-oxy-isopropyl]-cyclopropen-(2)*** $C_8H_{14}O$ = HC / $(CH_3)_2C$ >C·$C(CH_3)_2$·OH.

3-Brom-1.1-dimethyl-2-[α-acetoxy-isopropyl]-cyclopropen-(2) $C_{10}H_{15}O_2Br$ = BrC / $(CH_3)_2C$ >C·$C(CH_3)_2$·O·CO·CH_3. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. E II **1**, 572.

3. ***2-Oxymethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, 2.5-Methylen-hexahydrobenzylalkohol*** $C_8H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Acetats mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (DIELS, ALDER, *A.* **470**, 77). — Dicke Flüssigkeit von charakteristischem, an Amylalkohol und Pfefferminz erinnerndem Geruch. Kp_{10}: 101—102°. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 110—120° 2.5-Methylen-hexahydrobenzyljodid (E II **5**, 48). — Das Phenylurethan schmilzt bei 118—119°.

H_2C—CH—CH·CH_2·OH | CH_2 | H_2C—CH—CH_2

Acetat $C_{10}H_{16}O_2$ = $C_7H_{11}\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Hydrierung von 2.5-Methylen-hexahydrobenzaldehyd in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig bei 70° (DIELS, ALDER, *A.* **470**, 76). Aus 2-Acetoxymethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan und Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidem Platin in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (D., A., *A.* **470**, 77). — Schwach fluorescierendes Öl von angenehmem Geruch. Kp_{13}: 103—104°.

[2.5-Methylen-hexahydrobenzyl]-xanthogensäure-methylester $C_{10}H_{16}OS_2$ = $C_7H_{11}\cdot CH_2\cdot O\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von 2.5-Methylen-hexahydrobenzylalkohol mit Natrium in siedendem Toluol und Behandlung der erhaltenen Natriumverbindung mit Schwefelkohlenstoff in Äther und mit Methyljodid (DIELS, ALDER, *A.* **470**, 79). — Leichtflüssiges, hellgelbes Öl. Kp_{15}: 182°. — Liefert beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Norcamphen (E II **5**, 81) und andere Produkte.

4. Oxy-Verbindungen $C_9H_{16}O$.

1. ***[α-Oxy-allyl]-cyclohexan, α-Cyclohexyl-allylalkohol, Vinyl-cyclohexyl-carbinol*** $C_9H_{16}O$ = $C_6H_{11}\cdot CH(OH)\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von Acrolein auf Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung, neben anderen Produkten (DELABY, JANOT, *C. r.* **181** 1146; *Bl.* [4] **39**, 1619). — Kp_{12}: 93—94°; Kp_{30}: 107—108°. D_0^0: 0,9352; $D_0^{17,5}$: 0,9202. $n_D^{17,5}$: 1,4811.

Allophanat $C_{11}H_{18}O_3N_2$ = $C_6H_{11}\cdot CH(CH:CH_2)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 169—170° (DELABY, JANOT, *C. r.* **181**, 1147; *Bl.* [4] **39**, 1620).

2. ***1-Methyl-3-vinyl-cyclohexanol-(3)*** $C_9H_{16}O$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\text{———}CH_2\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 1-Methyl-3-acetylenyl-cyclohexanol-(3) mit verkupfertem Zinkstaub in 60%igem Alkohol (RUPE, *A.* **459**, 208). — Nadeln. F: 32°. Kp_{11}: 77°. Zeigt im unterkühlten Zustand D_4^{20}: 0,9238; $[\alpha]_D^{20}$: +1,04°. Rotationsdispersion bei 20°: R.

3. ***1-[δ-Oxy-butyl]-cyclopenten-(2), δ-[Δ²-Cyclopentenyl]-butylalkohol*** $C_9H_{16}O$ = HC:CH / $H_2\dot{C}\cdot CH_2$ >CH·$[CH_2]_4$·OH. *B.* Aus β-[Δ²-Cyclopentenyl]-äthylmagnesiumbromid und Äthylenoxyd in siedendem Äther, später in siedendem Benzol (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1792). — Kp_{24}: 118—123°. D_4^{20}: 0,9317. n_D^{20}: 1,4723.

4. ***1-Methyl-2-allyl-cyclopentanol-(1)*** $C_9H_{16}O$ = H_2C———CH_2 $H_2C\cdot C(CH_3)(OH)$ $>CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 1-Allyl-cyclopentanon-(2) und Methylmagnesiumjodid in äther. Lösung (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 447). — Öl. Kp_{13}: 85°.

5. ***Bicyclo-[0.3.4]-nonanol-(8), 2-Oxy-hydrindan, Hydrindanol-(2), β-Hydrindanol*** $C_9H_{16}O$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2$ $>CH\cdot OH$. β-Hydrindanol existiert infolge der Verknüpfung der beiden Ringe in cis- bzw. trans-Stellung und der verschiedenen räumlichen Lage der Hydroxylgruppen in zwei optisch nicht spaltbaren cis-Formen und einer spaltbaren (racemischen) trans-Form. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 138; H., Mitarb., *A.* **518** [1935], 162; vgl. a. H., SOWA, *B.* **74** [1941], 57.

a) ***cis-β-Hydrindanol*** $C_9H_{16}O$ ***vom Schmelzpunkt +5°.*** *B.* Neben geringeren Mengen des cis-β-Hydrindanols vom Schmelzpunkt +10° bei der Reduktion von cis-β-Hydrindanon mit Natrium in absol. Alkohol oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 158; vgl. H., Mitarb., *A.* **518** [1935], 163). Neben cis-β-Hydrindanol vom Schmelzpunkt +10° bei der Hydrierung von β-Hydrindon in Gegenwart von kolloidem Platin in Wasser (H., F.) oder besser in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig (H., Mitarb., *A.* **518**, 176). Abtrennung des Isomeren erfolgt durch Umkrystallisieren der sauren Phthalate und Succinate aus Petroläther (H., Mitarb.). — F: +5°; Kp_{12}: 110°; riecht nicht sehr intensiv, etwas dumpf und ketonartig (H., Mitarb.). — Ein Gemisch mit dem Isomeren liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig cis-β-Hydrindanon und cis-Hexahydrohomophthalsäure (H., F., *A.* **451**, 159). — Das saure Phthalat schmilzt bei 110°, das Phenylurethan bei 103° (H., F., *A.* **451**, 158; H., Mitarb., *A.* **518**, 177).

Neutrales Oxalat $C_{20}H_{30}O_4$ = $C_9H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_9H_{15}$. Krystalle (aus Petroläther). F: 94° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **518** [1935], 177).

Saures Succinat $C_{13}H_{20}O_4$ = $C_9H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Petroläther). F: 73° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **518** [1935], 176).

b) ***cis-β-Hydrindanol*** $C_9H_{16}O$ ***vom Schmelzpunkt +10°.*** *B.* Bildung durch Hydrierung von cis-β-Hydrindanon und β-Hydrindon s. bei dem cis-β-Hydrindanol vom Schmelzpunkt +5°. Entsteht in reiner Form durch Einw. von Natriumnitrit auf das cis-β-Hydrindanylamin, dessen Benzoylderivat bei 144° schmilzt, in essigsaurer Lösung (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **518** [1935], 177). — F: +10°. Kp_{11}: 108°. Riecht etwas intensiver und frischer als das isomere cis-β-Hydrindanol. — Das saure Phthalat schmilzt bei 103,5—105°, das Phenylurethan bei 102°; beide Derivate geben mit den Derivaten des isomeren cis-β-Hydrindanols erhebliche Schmelzpunktsdepressionen.

Saures Succinat $C_{13}H_{20}O_4$ = $C_9H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Petroläther). F: 65,5° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **518** [1935], 178).

c) ***trans-β-Hydrindanol*** $C_9H_{16}O$. *B.* Aus trans-β-Hydrindanon durch Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 158) oder in Gegenwart von kolloidem Palladium in Alkohol (H., Mitarb., *A.* **518** [1935], 179) oder durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (H., Mitarb.). — F: 23°; Kp_{11}: 102° (H., Mitarb.). Riecht schwach ketonartig. — Das saure Phthalat schmilzt bei 87° (H., Mitarb.), das Phenylurethan bei 114° (H., F.).

Neutrales Oxalat $C_{20}H_{30}O_4$ = $C_9H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_9H_{15}$. Krystalle (aus Petroläther). F: 70° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **518** [1935], 179).

Saures Succinat $C_{13}H_{20}O_4$ = $C_9H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Petroläther). F: 58° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **518** [1935], 179).

6. ***Bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(2)*** $C_9H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrierung von Bicyclo-[1.3.3]-nonen-(2)-ol-(6) bei Gegenwart von Platinmohr in Eisessig unter Überdruck (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **104**, 189). — Krystalle (durch Sublimation). F: 185°. Leicht flüchtig. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Chromschwefelsäure bei 85—90° zu Bicyclo-[1.3.3]-nonanon-(2) oxydiert. — Riecht wie Isoborneol (M.). Wirkung auf das Herz des Kaninchens: SCHÜLLER bei MEERWEIN, *J. pr.* [2] **104**, 165.

H_2C—CH—$CH\cdot OH$
H_2C CH_2 CH_2
H_2C—CH—CH_2

Acetat $C_{11}H_{18}O_2 = C_9H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(2) und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **104**, 189). Neben anderen Verbindungen bei der Hydrierung von Bicyclo-[1.3.3]-nonadien-(2.6)-diol-(2.6)-diacetat in Gegenwart von Platinschwarz (M., *J. pr.* [2] **104**, 182). — Nach Tannennadeln riechendes Öl. Kp_{20}: 128°.

7. ***Inakt. 1.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), α-Santenol, Santenol*** $C_9H_{16}O$, s. nebenstehende Formel (H 52; E I 37). *B.* Durch Behandlung von Santen mit konz. Schwefelsäure in Äther unter Kühlung (DEUSSEN, *J. pr.* [2] **114**, 115). — Reinigung über den sauren Diphensäureester: KOMPPA, *B.* **62**, 1751. — Nadeln (aus Äther). F: 86° (K.). Kp: 195,5—196,5° (D.). — Geht beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat im Kohlendioxyd-Strom auf 190° in Santen über (RUZICKA, LIEBL, *Helv.* **6**, 273). Liefert beim Erhitzen mit Kupfer(II)-oxyd und 1.3-Dinitro-benzol in Chinolin auf 190° Santenon und geringe Mengen einer Verbindung, deren Semicarbazon bei 236—237° schmilzt (PALMÉN, III. Nordiska Kemistmötet **1926**, 205; *C.* **1929** I, 1446).

H_2C—$C(CH_3)$—$CH\cdot OH$ | $CH\cdot CH_3$ | H_2C—CH——CH_2

8. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3), Camphenilol*** $C_9H_{16}O$, s. nebenstehende Formel.

H_2C—CH—$C(CH_3)_2$ | CH_2 | H_2C—CH—$CH\cdot OH$

a) Inaktive Form (H 53; E I 37). *B.* Bei der Einw. von Propylmagnesiumchlorid auf Camphenilon (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 363). Neben Apocyclylamin und Camphenilon beim Erhitzen von Apocyclylcarbamidsäure-methylester (Syst. Nr. 1596) mit gepulvertem Kaliumhydroxyd auf 180—200° (LIPP, PADBERG, *B.* **54**, 1324). — Das Phenylurethan schmilzt bei 98—99° (LE.), 99,5° (KOMPPA, *A.* **366** [1909], 74), 100—102° (LIPP, P.).

E I 37, Z. 20 v. u. statt „*C.* **1912** I" *lies* „*C.* **1912** II".

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Verfütterung von dl-Camphenilon an Kaninchen und Hydrolyse der ausgeschiedenen Camphenilolglucuronsäure (H **31**, 269) mit verd. Mineralsäuren (HÄMÄLÄINEN, *Skand. Arch. Physiol.* **27** [1912], 209). — Nadeln. F: 68—69°. Kp: 196—197°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +19,1° (Alkohol; c = 3,2). — Das Phenylurethan schmilzt bei 94—95°.

9. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(5), β-Fenchocamphorol, α-Isocamphenilol*** $C_9H_{16}O$, s. nebenstehende Formel (E I 37). *B.* Ein Gemisch von zwei Stereoisomeren entsteht bei der Reduktion von β-Fenchocamphoron mit Natrium und Alkohol (NAMETKIN, ALEXANDROWA, *A.* **467**, 199; Ж. **60**, 1543). — Krystallinische Masse mit flüssigen Beimengungen. Kp: 196—198° (korr.). — Liefert bei der Einw. von Kalium in Toluol und Behandlung der erhaltenen Kaliumverbindung mit Schwefelkohlenstoff und Methyljodid α-Isocamphenilylxanthogensäure-methylester, der beim Erhitzen auf 150—160° in Camphenilen (E II 5, 82) übergeht.

H_2C—CH—$C(CH_3)_2$ | CH_2 | $HO\cdot HC$—CH—CH_2

E I 37, Z. 9 v. u. statt „*trans-Apofenchocamphersäure*" *lies* „*cis-Apofenchocamphersäure*".

10. ***7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), α-Fenchocamphorol, Apoborneol*** $C_9H_{16}O$, s. nebenstehende Formel[1]). Präparat aus rechtsdrehendem Fenchocamphoron (H 53). Liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Kaliumdisulfat im Kohlendioxyd-Strom auf ca. 190° inaktives Santen (RUZICKA, LIEBL, *Helv.* **6**, 271).

H_2C—CH——$CH\cdot OH$ | $C(CH_3)_2$ | H_2C—CH——CH_2

5. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{18}O$.

1. ***1-Isopropenyl-cycloheptanol-(4) (?)*** $C_{10}H_{18}O$ = $HO\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ >$CH\cdot C(CH_3):CH_2$(?). *B.* Neben anderen Produkten durch Behandlung von salzsaurem Dihydroperillamin (Syst. Nr. 1595) mit Silbernitrit in Wasser und Erhitzen der vom Silberchlorid abfiltrierten Lösung bis zur Beendigung der Gasentwicklung (WILJAMS, Ж. **61**, 1580, 1586, 1588; *C.* **1930** I, 2086, 3039). — Dicke Flüssigkeit von schwachem, angenehmem, an Menthol erinnerndem Geruch. Kp_{13}: 104—108°. Mit Wasserdampf flüchtig. D_4^{20}: 0,9333. n_D^{20}: 1,4849. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad 1-Isopropenyl-cycloheptanon-(4) (?).

---

[1]) Ein als α-Isofenchocamphorol, Isoapoborneol bezeichnetes Stereoisomeres wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von KOMPPA, NYMAN, *B.* **69** [1936], 1819 beschrieben.

2. ***1-[α-Oxy-β-butenyl]-cyclohexan, 1-Cyclohexyl-buten-(2)-ol-(1), Propenyl-cyclohexyl-carbinol*** $C_{10}H_{18}O = C_6H_{11}\cdot CH(OH)\cdot CH{:}CH\cdot CH_3$. (E I 38). *B.* Zur Bildung aus Cyclohexylmagnesiumchlorid und Crotonaldehyd vgl. HESS, WUSTROW, *A.* **437**, 265). — Würzig riechendes Öl. Kp_{13}: 98—100°. $D_4^{14,5}$: 0,9225. n_α^{16}: 1,4762; n_D^{16}: 1,4799; n_β^{16}: 1,4864; n_γ^{16}: 1,4925.

3. ***1-Methyl-1-allyl-cyclohexanol-(2)*** $C_{10}H_{18}O$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(OH)\\ CH_2\text{——}CH_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. Ist E I 38 als 1-Methyl-3-allyl-cyclohexanol-(2) beschrieben; zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. CORNUBERT, *A. ch.* [9] **16**, 153, 168; vgl. a. HALLER, C., *Bl.* [4] **39**, 1621, 1724; **41**, 369; C., LE BIHAN, *Bl.* [4] **41**, 1077, 1080; C., HUMEAU, *Bl.* [4] **45**, 589. — *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-1-allyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium und absol. Alkohol (CORNUBERT, *A. ch.* [9] **16**, 182). — Bewegliche Flüssigkeit von mentholartigem Geruch. Kp_{15}: 105° (korr.). $D_4^{24,1}$: 0,9330. $n_\alpha^{24,1}$: 1,4772; $n_D^{24,1}$: 1,4799; $n_\beta^{24,1}$: 1,4868. — Liefert ein zähflüssiges Phenylurethan.

4. ***1-Methyl-3-[β-oxy-propyl]-cyclohexen-(2 oder 3)*** $C_{10}H_{18}O$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH\\ CH_2\text{——}CH_2\end{smallmatrix}>C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ oder $H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH\end{smallmatrix}>C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ oder Gemisch beider. Als solches ist der aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) hergestellte Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (H **6**, 65, Nr. 24) zu formulieren; vgl. WALLACH, *A.* **394** [1912], 381.

5. ***1-Methyl-3-allyl-cyclohexanol-(4)*** $C_{10}H_{18}O$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH(OH)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$ (E I 38). Kp_{17}: 108° (korr.). $D_4^{25,1}$: 0,9110. $n_\alpha^{25,4}$: 1,4693; $n_D^{25,4}$: 1,4721; $n_\beta^{25,4}$: 1,4788 (CORNUBERT, *A. ch.* [9] **16**, 185, 186).

6. ***1-Methyl-4-allyl-cyclohexanol-(3)*** $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(OH)\\ CH_2\quad CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$ (vgl. H 54). Inaktives Präparat. *B.* Durch Reduktion von aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) hergestelltem 1-Methyl-4-allyl-cyclohexanon-(3) mit Natrium und absol. Alkohol (CORNUBERT, *C. r.* **159** [1914], 76; *A. ch.* [9] **16**, 184). — Bewegliche Flüssigkeit von mentholartigem Geruch. Kp_{19}: 110—112° (korr.). $D_4^{24,3}$: 0,9148. $n_\alpha^{24,4}$: 1,4640; $n_D^{24,4}$: 1,4666; $n_\beta^{24,4}$: 1,4732. — Bildet ein flüssiges Phenylurethan.

E I 38, Z. 9—7 v. u. sind zu streichen.

7. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(1)-ol-(3), p-Menthen-(1)-ol-(3), Piperitol*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}CH_2\text{——}CH_2\\ CH\cdot CH(OH)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Linksdrehende Form. *V.* In Piperiton enthaltenden Eucalyptusölen, z. B. im äther. Öl von Eucalyptus radiata Sieb. (= E. numerosa Maiden) (BAKER, SMITH, *Ber. Schimmel* April **1921**, 25; *C.* **1922** II, 149; PENFOLD, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **60**, 58; *C.* **1928** I, 2508; P., MORRISON, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **66**, 193; *C.* **1934** I, 779) und von Eucalyptus micrantha D. C. (PENFOLD, MORRISON, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **61**, 270; **67**, 362; *C.* **1928** I, 2019; **1929** I, 948; **1934** II, 3323). Über Vorkommen in äther. Ölen aus verschiedenen Varietäten von Eucalyptus dives Schau. vgl. PENFOLD, MORRISON, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **61** [1927], 60; SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1928**, 47. — Kp_{10}: 95—96°. D^{22}: 0,9230. n_D^{22}: 1,4670; α_D: —34,1° (BAKER, SMITH). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Piperiton (B., SM.). — Liefert kein α-Naphthylurethan (P., M., *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **67**, 363).

8. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(1)-ol-(4), p-Menthen-(1)-ol-(4), Terpinenol-(4)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$.

a) Rechtsdrehende Form (H 55; E I 40). *V.* Im norwegischen Wacholderbeerenöl (JERMSTAD, *Riechstoffind.* **3**, 178; *C.* **1928** II, 2296). Im äther. Öl aus den Früchten von Piper cubeba L. (RAO, SHINTRE, SIMONSEN, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 94 T; *C.* **1928** I, 2414). In den äther. Ölen von Melaleuca linariifolia Smith und M. alternifolia Cheel (PENFOLD, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **59**, 313, 323; *C.* **1926** II, 2124; **1927** II, 753). — *B.* Das nicht näher beschriebene Formiat entsteht neben anderen Produkten durch mehrmonatige Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf d-α-Pinen (REISMAN, *Bl.* [4] **41**, 97). — Kp_6: 89—90°. D^{15}: 0,9440. n_D^{15}: 1,4786 (J.). α_D: +25° (l = 1 dm) (R.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum: SAVARD, *C. r.* **187**, 541. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Cyclohexan p-Menthanol-(4) (RUZICKA, VAN VEEN, *A.* **476**, 111). — Keimtötende Wirkung: PENFOLD, GRANT, *Perfum. essent. Oil Rec.* **17**, 252; *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **59**, 349; *C.* **1926** II, 2458; **1927** II, 754. — Gibt ein bei 115—116° schmelzendes Nitrosochlorid (P., *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **59**, 313).

b) Linksdrehende Form. *V.* Im äther. Öl von Eucalyptus dives Schau. (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1928**, 46; *C.* **1928** II, 2077). — Kp: 208—212°; Kp_{5-6}: 79—81°. D_{15}^{15}: 0,9275. n_D^{20}: 1,4774. α_D: —22°30′ (l = 10 cm). — Gibt ein α-Naphthylurethan vom Schmelzpunkt 105°.

9. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(1)-ol-(6), p-Menthen-(1)-ol-(6)***
$C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CH_2}{CH\text{———}CH_2}}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von l-α-Pinenoxyd (Syst. Nr. 2364) auf Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser (PRILESHAJEW, WERSCHUK, Ж. **61**, 477; *C.* **1930** I, 209). — Terpenartig riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 109—110°. D_{15}^{15}: 0,9275. n_D^{15}: 1,4769. $[\alpha]_D$: +7,9° (unverdünnt). — Wird bei der katalytischen Hydrierung nach SKITA, WILLSTÄTTER oder ZELINSKY und bei der Behandlung mit Natrium oder Natriumamalgam nicht verändert; bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel nach SABATIER entsteht ein p-Menthanol-(2) (S. 39). Gibt bei der Behandlung mit Benzopersäure 1.2-Oxido-p-menthanol-(6) (Syst. Nr. 2381).

10. ***1-Methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexen-(1), p-Menthen-(1)-ol-(8), α-Terpineol*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH\cdot CH_2}}{>}CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (H 56; E I 41). *V.* Rechtsdrehendes α-Terpineol findet sich im Bamba-Öl (Stammpflanze vielleicht Ocodaphne opifera [Lauracee]) (SPOELSTRA, *R.* **48**, 373), linksdrehendes α-Terpineol im äther. Öl aus den Nadeln von Pinus excelsa (SIMONSEN, RAU, *The indian Forest Records* **9**, **343**; *C.* **1924** I, 1282) und im äther. Öl von Eucalyptus phellandra(?) (PENFOLD, *Perfum. essent. Oil Rec.* **17**, 214; *C.* **1926** II, 2123). An α-Terpineol aus amerikanischem Holzterpentinöl wurde von ZEITSCHEL, SCHMIDT (*B.* **60**, 1376) entgegen der Angabe von TEEPLE (*Am. Soc.* **30** [1908], 413) nicht Linksdrehung, sondern schwache Rechtsdrehung festgestellt. Über Vorkommen von α-Terpineol im schwedischen Kienöl vgl. EPPLE, RUHEMANN, *B.* **59**, 298.

a) ***Rechtsdrehendes α-Terpineol, d-α-Terpineol*** $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}\cdot OH$ (H 56; E I 41). *B.* Aus dl-α-Terpineol durch Überführung in den sauren Phthalsäureester, opt. Spaltung mit Hilfe von Morphin oder Cinchonidin (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2310) oder mit Hilfe von Strychnin (PAOLINI, *G.* **55**, 810) und nachfolgende Verseifung. Durch zweimonatige Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf d-α-Pinen und Verseifung des neben anderen Produkten entstandenen Formiats (REISMAN, *Bl.* [4] **41**, 97; vgl. LAFONT, *Bl.* [2] **49**, 330; *A. ch.* [6] **15**, 162). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von l-Linalool mit japanischer saurer Erde auf 159° (ONO, TAKEDA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 16, 18; *C.* **1927** I, 2071).

F: 37—38° (PAOLINI, *G.* **55**, 806), 36,9° (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2306). Kp_{15}: 104° (F., K., *Soc.* **125**, 2311). D_4^t zwischen 11,5° (0,9475) und 120° (0,8525): F., K., *Soc.* **125**, 2312. n_D^{20}: 1,4819 (F., K., *Soc.* **125**, 2312). $[\alpha]_D$: +98,5° (PAOLINI, *G.* **55**, 811, 815); $[\alpha]_D^{20}$: +100,5°; $[\alpha]_D^{100}$: +106,3° (unverdünnt); $[\alpha]_D$: +101,8° (Alkohol; c = 5), 102,1° (Chloroform; c = 5), +103,9° (Cyclohexan; c = 4), +106,4° (Äther; c = 4), +113,5° (Benzol; c = 5), +119,2° (Schwefelkohlenstoff; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz im sichtbaren Gebiet bei verschiedenen Temperaturen und im Ultraviolett bei 21° und der Lösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur: F., K., *Soc.* **125**, 2312, 2313. — Das Phenylurethan schmilzt bei 109,5° (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2311).

d-α-Terpineol-nitrosochlorid $C_{10}H_{18}O_2NCl$. Blättchen (aus verd. Methanol). F: 107—108° (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2311). $[\alpha]_D^{20}$: +256,5° (Alkohol; c = 0,9); Rotationsdispersion der Lösung in Alkohol: F., K., *Soc.* **125**, 2315.

[d-α-Terpinyl]-formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$ (H 57). *B.* Aus d-α-Terpineol und Ameisensäure-essigsäure-anhydrid (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2308). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, terpenartigem Geruch. $D_4^{12,7}$: 0,9889; D_4^{36}: 0,9710; $D_4^{58,5}$: 0,9530; $D_4^{73,3}$: 0,9400 (F., K., *Soc.* **125**, 2312). $n_{670,8}^{20}$: 1,4680; n_D^{20}: 1,4712; $n_{579,0}^{20}$: 1,4717; $n_{546,1}^{20}$: 1,4735; $n_{435,8}^{20}$: 1,4833 (F., K., *Soc.* **125**, 2316). $[\alpha]_D^{20}$: +88,32° (unverdünnt), +83,7° (Alkohol; c = 4), +84,7° (Schwefelkohlenstoff; c = 4), +77,1° (Benzol; c = 3,6); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz der Lösungen in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol bei 20°: FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2314, 2315.

[d-α-Terpinyl]-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 57). Gibt bei der Oxydation mit einer kalten Lösung von Chromtrioxyd in Acetanhydrid + Tetrachlorkohlenstoff und nachfolgenden Verseifung eine ungesättigte Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ (sehr zähflüssiges, nicht erstarrendes Öl; Kp_{20}: ca. 165°) (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **61**, 463).

[d-α-Terpinyl]-butyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Ein Präparat aus technischem d-α-Terpineol zeigte D^{15}: 0,9509; n_D^{20}: 1,4656; $[\alpha]_D^{20}$: +12,19° (KJELSBERG, MÜLLER, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **14**, 236; *C.* **1928** II, 338, 1317; M., *Seifens.-Ztg.* **55**; *Parfümeur Augsb.* **2**, 63; *C.* **1928** II, 821). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,5 n- und 2n-Kalilauge:

KJ., M. — Geruchseigenschaften und Verwendung in der Parfümerie: KJ., M.; M., *Seifens.-Ztg.* **55**; *Parfümeur Augsb.* **2**, 43, 63; *C.* **1928** I, 3005; II, 821.

[d-α-Terpinyl]-isobutyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. Ein Präparat aus technischem d-α-Terpineol zeigte D^{15}: 0,9433; n_D^{20}: 1,4631; $[\alpha]_D^{20}$: +12,83° (KJELSBERG, MÜLLER, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **14**, 236; *C.* **1928** II, 338, 1317; M., *Seifens.-Ztg.* **55**; *Parfümeur Augsb.* **2**, 63; *C.* **1928** II, 821). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,5 n- und 2 n-Kalilauge: KJ., M. — Geruchseigenschaften und Verwendung in der Parfümerie: KJ., M.; M., *Seifens.-Ztg.* **55**; *Parfümeur Augsb.* **2**, 43; 63; *C.* **1928** I, 3005; II, 821.

b) ***Linksdrehendes α-Terpineol, l-α-Terpineol*** $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}\cdot OH$ (H 57; E I 41). *B.* Aus dl-α-Terpineol durch Umsetzung mit Digitonin in kaltem verdünntem Alkohol und Erhitzen der entstandenen sehr schwer löslichen Additionsverbindung auf 170° bis 180° unter 30 mm Druck (WINDAUS, KLÄNHARDT, WEINHOLD, *H.* **126**, 309, 310) oder durch Überführung in den sauren Phthalsäureester, Spaltung mit Hilfe von Brucin oder Strychnin und nachfolgende Verseifung (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2305, 2310; PAOLINI, *G.* **55**, 810). Bildet sich bei der Einw. von Eisessig und Acetanhydrid in Gegenwart von Benzolsulfonsäure aus β-Pinen rascher und in besserer Ausbeute als aus α-Pinen (DUPONT, *Chim. et Ind.* **8** [1922], 236 T, 237 T). Ausbeuten an α-Terpineol bei der Einw. von Benzolsulfonsäure in Eisessig auf α-Pinen unter verschiedenen Bedingungeu: GERMUTH, *Am. J. Pharm.* **99**, 404; *C.* **1927** II, 1565.

F: 37—38° (PAOLINI, *G.* **55**, 810, 816), 37,0° (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2306). Kp: 218° (korr.) (P.). D_4^t zwischen 19,5° (0,9402) und 59,5° (0,9078): F., K., *Soc.* **125**, 2312. $[\alpha]_D^{20}$: —100,5° (Alkohol; c = 5) (F., K., *Soc.* **125**, 2305); $[\alpha]_D^{12}$: —101,3° (Äther; c = 4,7) (WINDAUS, KLÄNHARDT, WEINHOLD, *H.* **126**, 309); $[\alpha]_D$: —98° (PAOLINI, *G.* **55**, 810, 815).

l-α-Terpineol-nitrosochlorid $C_{10}H_{18}O_2NCl$ (H 58).

H 58, Z 5 v. o. streiche „SCHIMMEL & Co., *Ber. Okt.* **1897**, *9*".

[l-α-Terpinyl]-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von l-α-Terpineol mit Äthylmagnesiumchlorid in Äther und Behandeln der erhaltenen Verbindung $C_{10}H_{17}\cdot O\cdot MgCl$ mit Acetanhydrid in Äther (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2308). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, terpenartigem Geruch. D_4^{20}: 0,9659; D_4^{51}: 0,9384; D_4^{70}: 0,9206; D_4^{91}: 0,9032 (F., K., *Soc.* **125**, 2312). $n_{670,8}^{19,7}$: 1,4632; $n_D^{19,7}$: 1,4657; $n_{579,0}^{19,7}$: 1,4663; $n_{546,1}^{19,7}$: 1,4680; $n_{435,8}^{19,7}$: 1,4778 (F., K., *Soc.* **125**, 2316). $[\alpha]_D^{20}$: —79,92° (unverdünnt), —75,7° (Schwefelkohlenstoff; c = 3), —73,0° (Alkohol; c = 3), —66,0° (Benzol; c = 3); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Benzol bei 20°: F., K., *Soc.* **125**, 2314, 2315.

[l-α-Terpinyl]-propionat $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Analog [l-α-Terpinyl]-acetat (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2308). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, terpenartigem Geruch. D_4^{22}: 0,9525; $D_4^{40,7}$: 0,9350; $D_4^{59,7}$: 0,9197; D_4^{70}: 0,9029 (F., K., *Soc.* **125**, 2312). $n_{670,8}^{20}$: 1,4610; n_D^{20}: 1,4641; $n_{579,0}^{20}$: 1,4646; $n_{546,1}^{20}$: 1,4654; $n_{435,8}^{20}$: 1,4757 (F., K., *Soc.* **125**, 2316). $[\alpha]_D^{20}$: —75,12° (unverdünnt), —73,9° (Schwefelkohlenstoff; c = 2,5), —68.9° (Alkohol; c = 2.3), —63,4° (Benzol; c = 1,9); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösungen in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol bei 20°: F., K., *Soc.* **125**, 2314, 2315.

[l-α-Terpinyl]-butyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog [l-α-Terpinyl]-acetat (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2308). — Bewegliche Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch. $D_4^{19,5}$: 0,9455; D_4^{53}: 0,9182; D_4^{68}: 0,9064; D_4^{92}: 0,8862 (F., K., *Soc.* **125**, 2312). $n_{670,8}^{19,5}$: 1,4602; $n_D^{19,5}$: 1,4632; $n_{579,0}^{19,5}$: 1,4638; $n_{546,1}^{19,5}$: 1,4654; $n_{435,8}^{19,5}$: 1,4747 (F., K., *Soc.* **125**, 2316). $[\alpha]_D^{20}$: —70,36° (unverdünnt), —67,9° (Schwefelkohlenstoff; c = 2), —62,2° (Alkohol; c = 2), —56,9° (Benzol; c = 2); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösungen in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol bei 20°: F., K., *Soc.* **125**, 2314, 2315.

[l-α-Terpinyl]-n-valerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog [l-α-Terpinyl]-acetat (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2308). — Bewegliche Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch. D_4^{16}: 0,9424; D_4^{45}: 0,9183; D_4^{60}: 0,9062; $D_4^{70,5}$: 0,8910 (F., K., *Soc.* **125**, 2312). $n_{670,8}^{19,5}$: 1,4603; $n_D^{19,5}$: 1,4633; $n_{579,0}^{19,5}$: 1,4640; $n_{546,1}^{19,5}$: 1,4656; $n_{435,8}^{19,5}$: 1,4750 (F., K., *Soc.* **125**, 2316). $[\alpha]_D^{20}$: —65,20° (unverdünnt), —62,8° (Schwefelkohlenstoff; c = 2,6), —60,3° (Alkohol; c = 2), —55,7° (Benzol; c = 2,5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz im sichtbaren Gebiet und im Ultraviolett und der Lösungen in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol im sichtbaren Gebiet bei 20°: F., K., *Soc:* **125**, 2314, 2315.

c) ***Inakt. α-Terpineol, dl-α-Terpineol*** $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}\cdot OH$ (H 58; E I 41). *V.* In den Nachläufen des Öles von Eucalyptus globulus (H. SCHMIDT, *B.* **62**, 2946). — *B.* Entsteht aus Terpinhydrat beim Erhitzen mit 2 Vol. 0,5%iger Oxalsäure-Lösung unter Rückfluß, neben wenig β-Terpineol (ONO, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 75; *C.* **1926** I, 1401), beim Erhitzen

mit sehr verd. Schwefelsäure, neben anderen Produkten (ROBERT, *Bl. Inst. Pin* **1927**, 155, 179; *C.* **1927** II, 2295) und bei der Destillation mit japanischer saurer Erde bei 200°, neben überwiegenden Mengen Dipenten (ONO, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 249; *C.* **1927** I, 1004). — Abtrennung aus Gemischen mit anderen Terpenalkoholen, z. B. Geraniol und Borneol, mit Hilfe von Borsäure: DEPPE SÖHNE, ZEITSCHEL, D. R. P. 448419; *C.* **1927** II, 1899; *Frdl.* **15**, 410.

Kp_{760}: ca. 217,8° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 173; **48** I [1928], 16); Kp_{745}: 214° (RHODE, *Bio. Z.* **130**, 483). Dampfdruck zwischen 83,8° (5,9 mm) und 216,5° (749,5 mm): PICKETT, PETERSON, *Ind. Eng. Chem.* **21**, 325; *C.* **1929** II, 36. $D_4^{15,6}$: 0,961 (PI., PE.); D^{20}: 0,9395 (H. SCHMIDT, *B.* **62**, 2946). n_D^{20}: 1,4789 (PI., PE.); verschiedene Präparate zeigten n_D^{20}: 1,4829, 1,4836, 1,4830, 1,4823 (KAUFMANN, BARICH, *Ar.* **1929**, 23, 24). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: SAVARD, *C. r.* **187**, 541; im Ultrarot bis 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red spectra [Washington 1905], S. 157, 161. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Terpineol: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **3**, 237; *C.* **1929** I, 840; VAIDYANATHAN, *Indian J. Phys.* **3**, 378; *C.* **1929** I, 2952. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* **180**, 1596. α-Terpineol enthaltende binäre Azeotrope s. in der untenstehenden Tabelle. — Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: RHODE, *Bio. Z.* **130**, 486.

α-Terpineol enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% α-Terpineol	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% α-Terpineol
Nitrobenzol [2])	209,5	28	β-Phenäthyl-alkohol [2])	ca. 216,6	67
2-Nitro-toluol [3])	216,4	65	Äthylenglykol [2])	189,55	44
4-Nitro-toluol [3])	ca. 217,6	95	Acetamid [2])	205,2	72
Naphthalin [1])	212	ca. 55	Propionamid [2])	209,3	75
4-Chlor-phenol [2])	225,7 [4])	50,2	Äthylbenzoat [3])	212,55	ca. 2
Benzylacetat [2])	214,5	ca. 35	Methylsalicylat [1])	216	ca. 63

[1]) LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 173. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 287, 288, 289, 292. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 16, 18. — [4]) Bei der Destillation erfolgt chem. Einw. unter Wasserabspaltung.

dl-α-Terpineol läßt sich über die Additionsverbindungen mit Digitonin in die optischaktiven Komponenten spalten (WINDAUS, KLÄNHARDT, WEINHOLD, *H.* **126**, 309). Gibt bei der Destillation mit japanischer saurer Erde p-Menthan und p-Cymol (ONO, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 153; *C.* **1926** I, 1401; vgl. O., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **7** [1923/25], 350). Übergang in Diterpene und Polyterpene beim Kochen mit Fullererde: VENABLE, *Am. Soc.* **45**, 733. „Flüssiges Terpineol" (s. H **6**, 62) gibt bei der Destillation mit japanischer saurer Erde bei 190—200° Dipenten und höhersiedende Produkte (ONO, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 250; *C.* **1927** I, 1004). Geschwindigkeit der Oxydation von α-Terpineol mit Benzopersäure in Chloroform bei 0°: MEERWEIN, *J. pr.* [2] **113**, 16, 29. Schwach rechtsdrehendes α-Terpineol liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter gewöhnlichem Druck cis- und trans-Dihydro-α-terpineol (S. 52) sowie beträchtliche Mengen Kohlenwasserstoffe (p-Menthan?) (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **60**, 1376; vgl. BÉHAL, *C. r.* **150** [1910], 1763; vgl. a. WALLACH, *A.* **381** [1911], 55). Geschwindigkeit der Hydrierung zu Dihydro-α-terpineol in Gegenwart von Nickel bei 150° unter verschiedenen Drucken: ARMSTRONG, HILDITCH, *Pr. roy. Soc.* [A] **100**, 247; *C.* **1922** I, 1267. Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, auch im Gemisch mit anderen ungesättigten Verbindungen: LEBEDEW, PLATONOW, Ж. **61**, 2170—2174; *Soc.* **1930**, 325—334. Liefert beim Schütteln mit Ferrocyanwasserstoffsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Äther oder Sodalösung Terpinhydrat (EPPLE, RUHEMANN, *B.* **59**, 298). Gibt bei der Umsetzung mit Bromtrinitromethan in Methanol bei 0° 2-Brom-p-menthandiol-(1.8)-methyläther-(1) (E. SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, LÜBKE, *B.* **55**, 2105). Einw. auf Pinen bei 250°: KONDAKOW, SAPRIKIN, *Bl.* [4] **37**, 1049. Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodidäthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 744. Beim Einleiten von Phosgen in geschmolzenes α-Terpineol in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter 50 mm Druck entsteht das Lacton der 2-Chlor-p-menthanol-(8)-carbonsäure-(1) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2460) (PACE, *G.* **59**, 588).

CO——————O
$CH_3\cdot C<^{CHCl\cdot CH_2}_{CH_2-CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2$

Keimtötende Wirkung von inaktivem und schwach linksdrehendem α-Terpineol: PENFOLD, GRANT, *Perfum. essent. Oil Rec.* **17**, 252; *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **59**, 349; *C.* **1926** II, 2458; **1927** II, 754. Einfluß auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **146**, 398. Giftwirkung auf höhere Pflanzen: NĚMEC, STRAŇÁK, *Bio. Z.* **104**, 202.

α-Terpineol gibt mit Antimonpentachlorid in Chloroform je nach der Konzentration violette bis rotviolette Färbungen, die beim Aufbewahren in Violettblau bis Hellblau übergehen (STEINLE, KAHLENBERG, *J. biol. Chem.* **67**, 456). Gibt mit Guajakharz + Peroxydase eine starke Blaufärbung (GALLAGHER, *Biochem. J.* **17**, 522). Farbreaktionen mit Aldehyden und Saccharose in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68**, 579; *C.* **1927** II, 2522; **1928** I, 1587. Nachweis durch Überführung in den 3.5-Dinitro-benzoesäureester (F: 78° bis 79°): REICHSTEIN, *Helv.* **9**, 802. Zum Nachweis von α-Terpineol neben anderen Terpenalkoholen behandelt man das zu untersuchende Gemisch mit Benzoylchlorid und Pyridin; α-Terpineol bleibt hierbei unverändert und kann — bei Anwesenheit von Linalool nach Erhitzen mit starker Ameisensäure — durch Überführung in Terpinhydrat (F: 116—117°) oder in das Phenylurethan (s. u.) charakterisiert werden (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1923**, 108; *C.* **1924** I, 2214). Verhalten bei der Jodzahlbestimmung nach HÜBL und WIJS: MACLEAN, THOMAS, *Biochem. J.* **15**, 321. Über Anlagerung von Brom und Rhodan vgl. KAUFMANN, BARICH, *Ar.* **1929**, 23, 251; BRAUN, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **15**, 108; *C.* **1929** I, 2931.

Phenylurethan. F: 113° (H. SCHMIDT, *B.* **62**, 2947), 112—113° (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1923**, 108), 112° (ONO, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9** [1925/26], 79).

dl-α-Terpineol-nitrosochlorid $C_{10}H_{18}O_2NCl$ (H 60; E I 41). F: 103° (ROBERT, *Bl. Inst. Pin* **1927**, 180; ONO, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9** [1925/26], 79).

Methyl-dl-α-terpinyl-äther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH_3$ (H 60). Kp_{760}: 216.2° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 122).

dl-α-Terpinyl-formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Ameisensäure-essigsäureanhydrid auf dl-α-Terpineol (ROBERT, *Bl. Inst. Pin* **1927**, 182; *C.* **1927** II, 2295). — Kp_{20}: 115°.

dl-α-Terpinyl-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 60; E I 42). *B.* Beim Erhitzen von β-Pinen mit 2 Mol Eisessig in Gegenwart von Borsäureessigsäureanhydrid auf 115—125°, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser auch bei Wasserbadtemperatur (AUSTERWEIL, *Bl.* [4] **39**, 697). Zur Bildung durch Erhitzen von α-Terpineol mit Acetanhydrid vgl. ROBERT, *Bl. Inst. Pin* **1927**, 181; *C.* **1927** II, 2295; vgl. a. S. P. SCHOTZ, Synthetic organic compounds [London 1925], S. 81. — Fluoresciert nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht bläulichviolett (WIMMER, *Am. Perfumer* **24**, 102; *C.* **1929** II, 942).

12. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(1 oder 2)-ol-(2), p-Menthen-(1 oder 2)-ol-(2)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot C{\lt}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{—}CH_2}{C(OH)\cdot CH_2}{\gt}CH\cdot CH(CH_3)_2$ oder $CH_3\cdot HC{\lt}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{—}CH_2}{C(OH):CH}{\gt}CH\cdot CH(CH_3)_2$ ist desmotrop mit p-Menthanon-(2), Syst. Nr. 613.

[p-Menthen-(1 oder 2)-yl-(2)]-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht analog Δ^1-Cyclohexenylacetat (S. 59) aus Carvacrol über die Enolform des p-Menthanons-(2) (GRIGNARD, MINGASSON, *C. r.* **185**, 1556). — Mentholähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 103—105°. D_4^{13}: 0.947. n_D^{13}: 1,4620.

13. ***1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexanol-(1), p-Menthen-(4(8))-ol-(1), γ-Terpineol*** $C_{10}H_{18}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{HO}{\gt}C{\lt}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{\gt}C{:}C(CH_3)_2$ (H 61; E I 42). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Terpinhydrat mit verd. Schwefelsäure (ROBERT, *Bl. Inst. Pin* **1927**, 155, 181; *C.* **1927** II, 2295). — Ultraviolett-Absorptionsspektrum: SAVARD, *C. r.* **187**, 541.

Nitrosochlorid des γ-Terpinylacetats $C_{12}H_{20}O_3NCl$ (H **6**, 26). F: ca. 77°; ein mehrere Wochen aufbewahrtes und nochmals umkrystallisiertes, fast farbloses Präparat schmolz bei 95° (EARL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1275). — Gibt beim Kochen mit Anilin in Alkohol γ-Terpinylacetat (EARL, K., *Soc.* **1927**, 1275). Reduktion von in Benzol gelöstem Nitrosochlorid durch Kaliumjodid und verd. Schwefelsäure: EARL, K., *Soc.* **1927**, 2143.

14. ***1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexanol-(1), p-Menthen-(8(9))-ol-(1), β-Terpineol*** $C_{10}H_{18}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{HO}{\gt}C{\lt}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{\gt}CH\cdot C{\lt}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_3}$ (H 62; E I 42). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Terpinhydrat mit verd. Schwefelsäure (ROBERT, *Bl. Inst. Pin* **1927**, 155, 181; *C.* **1927** II, 2295). — Kp_{745}: 212° (RHODE, *Bio. Z.* **130**, 483). Ultraviolett-Absorptionsspektrum: SAVARD, *C. r.* **187**, 541. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: RH., *Bio. Z.* **130**, 486.

Als p-Menthen-(8(9))-ol-(1) formuliert WILJAMS (Ж. **61**, 1580, 1583, 1584; *C.* **1930** I, 2086, 3039) eine Verbindung, die er neben anderen Produkten durch Behandlung von salzsaurem Dihydroperillamin (Syst. Nr. 1595) mit Silbernitrit in Wasser und Erhitzen der vom

Silberchlorid abfiltrierten Lösung bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhielt. — Ziemlich dicke, nach Schimmel riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 93—99°. — Bei der Destillation unter vermindertem Druck und beim Kochen des sauren Phthalsäureesters mit 15%iger Kalilauge entsteht 4-Isopropenyl-1-methylen-cyclohexan (?) (E II 5, 91).

15. ***1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexanol-(2), p-Menthen-(8(9))-ol-(2), Dihydrocarveol*** $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot HC{<}\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{matrix}{>}CH \cdot C{<}\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}$ (vgl. H 63; E I 42.)

Rechtsdrehendes Dihydrocarveol (Kp: 224—225°; D^{20}: 0,928; α_D: +26°) liefert beim Leiten über Nickel-Bimsstein bei 280° Carvacrol und Tetrahydrocarvon, beim Leiten über Kupfer in einem starken Kohlendioxyd-Strom nur Carvacrol (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **60**, 2339).

Relative Viscosität eines Dihydrocarveols: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 12. Ultraviolett-Absorptionsspektrum: SAVARD, *C. r.* **187**, 541. — Verhalten bei der Jodzahl-Bestimmung nach HÜBL und WIJS: MACLEAN, THOMAS, *Biochem. J.* **15**, 321.

16. ***1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexanol-(3), p-Menthen-(8(9))-ol-(3), Isopulegol*** $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot HC{<}\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH_2\cdot CH(OH)\end{matrix}{>}CH \cdot C{<}\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}$.

a) ***l-Isopulegol*** $C_{10}H_{18}O$. Entspricht sterisch dem l-Menthol; zur Konfiguration vgl. SHORT, READ, *Soc.* **1939**, 1306; vgl. a. BONICHON, *Bl. Inst. Pin* **1934**, 39; *C.* **1934** II, 2386. — *B.* Wird neben d-α-Isopulegol aus durch Behandlung von Citronellal mit Acetanhydrid und nachfolgende Hydrolyse erhaltenem gewöhnlichem Isopulegol (s. S. 71) durch Überführung in den sauren Phthalsäureester, fraktionierte Krystallisation des Magnesiumsalzes oder des Strychninsalzes und nachfolgende Verseifung mit alkoh. Natronlauge erhalten (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1252, 1253). — Kp_{10}: 88°; Kp_{14}: 94° (P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1253, 1255). Dichte D_4^t zwischen 18,4° (0,9123) und 172° (0,7764): P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1256. n_D^{20}: 1,4723; Dispersion: P., Mitarb. $[\alpha]_{546}^{20}$: —25,90° (unverdünnt); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 15,5° und 168°: P., Mitarb. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Isopulegon (P., Mitarb.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium l-Menthol (P., Mitarb.).

l-Isopulegyl-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Kp_{14}: 103°; $D_4^{16,1}$: 0,9364; $D_4^{41,4}$: 0,9149; $D_4^{84,1}$: 0,8794; $D_4^{131,9}$: 0,8359 (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1255, 1256). n_D^{18}: 1.4565. $[\alpha]_{546}^{20}$: —12,22° (unverdünnt), —20,7° (Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 0° und 84,5° und der Lösung in Alkohol bei 20°: P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1256, 1263.

l-Isopulegyl-propionat $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$. Kp_4: 91° (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1255). Dichte D_4^t zwischen 12,2° (0,9346) und 131,3° (0,8357): P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1257. n_D^{18}: 1,4558. $[\alpha]_{546}^{20}$: —10,13° (unverdünnt), —19,6° (Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 2° und 85° und der Lösung in Alkohol bei 20°: P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1257, 1263.

l-Isopulegyl-butyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Kp_5: 116° (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1255). Dichte D_4^t zwischen 20° (0,9230) und 147° (0,8137): P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1257. n_D^{18}: 1,4563. $[\alpha]_{546}^{20}$: —10,13 (unverdünnt), —16,5° (Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 3° und 164° und der Lösung in Alkohol bei 20°: P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1257, 1263.

l-Isopulegyl-n-valerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Kp_4: 119° (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1255). Dichte D_4^t zwischen 22° (0,9159) und 127° (0,8264): P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1258. n_D^{18}: 1,4578. $[\alpha]_{546}^{20}$: —7,57° (unverdünnt), —16,8° (Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 0,5° und 87,5° und der Lösung in Alkohol bei 20°: P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1258, 1263.

l-Isopulegyl-n-capronat $C_{16}H_{28}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Kp_{13}: 153°; $D_4^{14,6}$: 0,9187; $D_4^{32,6}$: 0,9040; D_4^{42}: 0,8972; $D_4^{55,9}$: 0,8870 (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1255, 1258). n_D^{18}: 1,4581. $[\alpha]_{546}^{20}$: —5,95° (unverdünnt), —14,4° (Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 6° und 84° und der alkoh. Lösung bei 20°: P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1258, 1263.

l-Isopulegyl-önanthat $C_{17}H_{30}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Kp_3: 134°; D_4^{18}: 0,9111; $D_4^{39,5}$: 0,8946; D_4^{60}: 0,8802; D_4^{96}: 0,8522 (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1255, 1259). n_D^{19}: 1,4588. $[\alpha]_{546}^{20}$: —5,48° (unverdünnt), —13,8° (Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 5,5° und 87° und der alkoh. Lösung bei 20°: P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1259, 1263.

l-Isopulegyl-caprylat $C_{18}H_{32}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Kp_3: 159°; D_4^{19}: 0,9055 D_4^{23}: 0,9028; D_4^{37}: 0,8925; $D_4^{49,5}$: 0,8826 (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1255, 1259). n_D^{18}: 1,4584. $[\alpha]_{546}^{20}$: —5,23° (unverdünnt), —13,5° (Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 3° und 86,5° und der alkoh. Lösung bei 20°: P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1259, 1263.

l-Isopulegyl-pelargonat $C_{19}H_{34}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. Kp_6: 161°; D_4^{19}: 0,9053; $D_4^{19,3}$: 0,9042; D_4^{36}: 0,8925; $D_4^{57,4}$: 0,8768 (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1255, 1260). n_D^{18}: 1,4601. $[\alpha]_{546}^{20}$: —4,98° (unverdünnt), —13,0° (Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 4° und 81,5° und der alkoh. Lösung bei 20°: P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1260, 1263.

l-Isopulegyl-caprinat $C_{20}H_{36}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. Kp_2: 158°; D_4^{16}: 0,9020; D_4^{17}: 0,9028; $D_4^{46,5}$: 0,8821; D_4^{64}: 0,8684; D_4^{84}: 0,8545 (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1255, 1260). n_D^{18}: 1,4603. $[\alpha]_{546}^{20}$: —4,93° (unverdünnt), —12,5° (Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 1° und 170° und der alkoh. Lösung bei 20°: P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1260, 1263.

l-Isopulegyl-undecylat $C_{21}H_{38}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$. Kp_2: 164°; D_4^{17}: 0,8972; D_4^{55}: 0,8715; $D_4^{90,5}$: 0,8475; D_4^{121}: 0,8138 (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1255, 1261). n_D^{18}: 1,4614. $[\alpha]_{546}^{20}$: +4,98° (unverdünnt), —11,9° (Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 2° und 91° und der alkoh. Lösung bei 20°: P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1261, 1263.

l-Isopulegyl-laurat $C_{22}H_{40}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. Kp_3: 188° (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1255). Dichte D_4^t zwischen 14° (0,8996) und 80° (0,8540): P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1261. n_D^{18}: 1,4621. $[\alpha]_{546}^{20}$: +4,42° (unverdünnt), —11,9° (Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 4° und 81° und der alkoh. Lösung bei 20°: P., Mitarb., *Soc.* **117**, 1261, 1263.

l-Isopulegyl-myristat $C_{24}H_{44}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH_3$. Kp_2: 189°. $D_4^{13,4}$: 0,8985; $D_4^{34,9}$: 0,8832; $D_4^{54,6}$: 0,8693 (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1255, 1262). n_D^{20}: 1,4618. $[\alpha]_{546}^{20}$: —4,23° (unverdünnt), —11,0° (Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 4,5° und 84,5° und der alkoh. Lösung bei 20°: P., Mitarb.

b) ***d-α-Isopulegol, d-Neoisopulegol*** $C_{10}H_{18}O$. Entspricht sterisch dem d-Neomenthol; zur Konfiguration vgl. SHORT, READ, *Soc.* **1939**, 1306; vgl. a. BONICHON, *Bl. Inst. Pin* **1934**, 39; *C.* **1934** II, 2386. — *B.* s. bei l-Isopulegol (S. 70). — Ein nicht völlig einheitliches Präparat zeigte $D_4^{19,5}$: 0,9172; $[\alpha]_D^{19,5}$: +29,3°; $[\alpha]_{5461}^{19,5}$: +34,5°; $[\alpha]_{4358}^{19,5}$: +54,9° (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1254). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Isopulegon. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium d-Neomenthol.

c) ***Isopulegol-Präparate aus Citronellal und verwandten Verbindungen*** (Gemische von Stereoisomeren) (H 65; E I 43). *B.* Beim Erhitzen von Citronellal auf 350° (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **60**, 2339 Anm. 14). Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Citronellal mit 5%iger oder 20%iger Schwefelsäure bei 25—30° oder beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 140° (HORIUCHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 182, 186; *C.* **1928** II, 1326). Beim Erwärmen von Citronellal oder Citronellal-Natriumdisulfit mit überschüssigem Natriumdisulfit, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit verd. Alkalien und nachfolgenden Behandeln mit Säuren, neben Oxydihydrocitronellal (BURGER, *Riechstoffind.* **2**, 24; *C.* **1927** I, 1756). Entsteht aus Oxydihydrocitronellal (E II **1**, 884) beim Erhitzen, beim Behandeln mit Oxalsäure oder (neben Rhodinal) bei der Destillation mit Kieselgur unter vermindertem Druck (VERLEY, *Bl.* [4] **43**, 850, 851; vgl. GRIGNARD, DOEUVRE, *Bl.* [4] **45**, 820). — Liefert beim Leiten über Kupfer bei 280° Thymol und ein Gemisch von l-Menthon und d-Isomenthon; beim Leiten über Nickel-Bimsstein wird Wasser abgespalten (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **60**, 2339). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig neben anderen Produkten ca. 26% l-Menthol (HORIUCHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 195; *C.* **1928** II, 1326). Verhalten gegen Ozon: GRIGNARD, DOEUVRE, *Bl.* [4] **45**, 813. Liefert beim Behandeln mit 20%iger Schwefelsäure bei 15° eine geringe Menge Menthoglykol, beim Behandeln mit 50%iger Schwefelsäure bei 17° einen Kohlenwasserstoff und einen Äther (Ho., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 193; *C.* **1928** II, 1326). Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 140° entsteht Diisopulegyläther (Ho., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 193).

Diisopulegyläther $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$ (vgl. H **1**, 746; E I **1**, 387). *B.* Neben Isopulegol beim Erhitzen von Citronellal mit Kaliumdisulfat auf 140° (HORIUCHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 186; *C.* **1928** II, 1326). Entsteht auch beim Erhitzen von Isopulegol und von Menthoglykol mit Kaliumdisulfat auf 140° (H., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 193, 195). — $Kp_{12,5}$: 185°. D_4^{20}: 0,9120. n_D^{20}: 1,4835. $[\alpha]_D$: +12,15°. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz einen Dimenthyläther $C_{20}H_{38}O$ (vgl. E I **1**, 387) (D_4^{20}: 0,8932; n_D^{20}: 1,4678; $[\alpha]_D$: +6°).

Isopulegylacetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 65). *B.* Zur Bildung durch Erhitzen von Citronellal mit Eisessig, Acetanhydrid oder Acetanhydrid + Natriumacetat vgl. HORIUCHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 187; *C.* **1928** II, 1326. — Kp_8: 94—97°. D_4^{20}: 0,9394. n_D^{20}: 1,4572. $[\alpha]_D$: —1,10°.

17. ***1-Oxymethyl-4-isopropenyl-cyclohexan, p-Menthen-(8(9))-ol-(7). 4-Isopropenyl-hexahydrobenzylalkohol*** $C_{10}H_{18}O$ = $\frac{CH_2}{CH_3}$>C·HC<$\frac{CH_2·CH_2}{CH_2·CH_2}$>CH·$CH_2$·OH. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Behandlung von salzsaurem Dihydroperillamin (Syst. Nr. 1595) mit Silbernitrit in Wasser und Erhitzen der vom Silberchlorid abfiltrierten Lösung bis zur Beendigung der Gasentwicklung (WILJAMS, Ж. **61**, 1580, 1584; *C.* **1930** I, 2086, 3039). — Sehr dicke Flüssigkeit von angenehmem, schwachem Geruch. Erstarrt nicht bei —20°. Kp_{13}: 109—113°. Mit Wasserdampf flüchtig. D_4^{20}: 0,9385. n_D^{20}: 1,4878. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad 4-Isopropenyl-hexahydrobenzaldehyd.

18. ***Alkohol*** $C_{10}H_{18}O$ ***von unbekannter Konstitution*** (H 65, Nr. 24). Vgl. 1-Methyl-3-[β-oxy-propyl]-cyclohexen-(2 oder 3), S. 65. [OSTERTAG]

19. ***2-Oxy-dicyclopentyl, 1-Cyclopentyl-cyclopentanol-(2)*** $C_{10}H_{18}O$ = $\frac{H_2C·CH_2}{H_2C·CH_2}$>HC·HC<$\frac{CH(OH)·CH_2}{CH_2——CH_2}$ (E I 44). *B.* Das bei der Reduktion von 1-Cyclopentyl-cyclopentanon-(2) mit Natrium in Alkohol (s. E I **6**, 44; vgl. a. ZELINSKY, TITZ, FATEJEW, *B.* **59**, 2581; Z., SCHUJKIN, *B.* **62**, 2183; Ж. **61**, 2248) erhaltene 1-Cyclopentyl-cyclopentanol-(2) besteht nach HÜCKEL, Mitarb. (*A.* **477** [1930], 134) zu ca. 80% aus der trans- und ca. 20% aus der cis-Form. — Die trans-Form gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 150° Δ^9-Oktalin (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **474**, 125; H., *Z. ang. Ch.* **42**, 482; H., Mitarb., *A.* **477**, 137). Ein Gemisch von cis- und trans-Form liefert beim Behandeln mit gesättigtem Jodwasserstoff-Eisessig in der Kälte und nachfolgenden Reduktion mit Zinkstaub auf dem Wasserbad und mit Wasserstoff bei 180—190° in Gegenwart von platinierter Kohle sowie wiederholten Destillieren über Natrium ein Gemisch von cis- und trans-Dekahydronaphthalin (Z., T., F., *B.* **59**, 2582, 2584).

20. ***1-Oxy-dekahydronaphthalin, 1-Oxy-dekalin, Dekalol-(1), α-Dekalol*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel (H 67; E I 44). α-Dekalol existiert in 4 stereoisomeren Formen, die sich aus der cis- und trans-Stellung der Ringe und der Hydroxylgruppen zueinander ergeben. Ihre konfigurative Zuordnung setzte HÜCKEL unter gewissem Vorbehalt (vgl. HÜCKEL, Mitarb., *A.* **502** [1933], 100) auf Grund der Bildungsbedingungen der einzelnen Isomeren für die Stellungen 1 und 9 [Skitasche Regel] fest und bezeichnete entsprechend der Nomenklatur von SKITA (*A.* **427**, 267) cis-α-Dekalol I (F: 93°) als α-Dekalol-($1^c.9^c.10^c$), das nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] zuerst beschriebene cis-α-Dekalol II (F: 55°) als α-Dekalol-($1^t.9^c.10^c$), trans-α-Dekalol I (F: 49°) als α-Dekalol-($1^c.9^c.10^t$) und trans-α-Dekalol II (F: 63°) als α-Dekalol-($1^t.9^c.10^t$) (vgl. hierzu auch HÜCKEL, *B.* **67** A [1934], 134). Kritik der verschiedenen Methoden der Konfigurationsbestimmung: HÜCKEL, GELMROTH, *A.* **514** [1934], 234; H., KUMETAT, PREUSS, *A.* **517** [1935], 229; H., Mitarb., *A.* **533** [1938], 130, 136. Zur Unterscheidung der verschiedenen cis- und trans-Formen durch die Bezeichnung mit I und II vgl. HÜCKEL, *A.* **533**, 134, 141, 148.

Formel: H_2C<(CH_2)>CH<(CH(OH))>CH_2 / H_2C<(CH_2)>CH—CH_2—CH_2

a) ***cis-α-Dekalol vom Schmelzpunkt 93°, cis-α-Dekalol I.*** *B.* Aus 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(1) oder weniger gut aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthol-(1) bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (HÜCKEL, *A.* **441**, 28). Entsteht auf analoge Weise aus cis-α-Dekalon (H., *A.* **441**, 30). — Nadeln (aus Petroläther). F: 93° (H.). Ist bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos, hat in der Wärme einen an Fenchon erinnernden Geruch (H.). — Gibt bei der Wasserabspaltung durch Einw. von Kaliumdisulfat oder Naphthalinsulfonsäure Oktalin-Gemische (H., Mitarb., *A.* **474**, 124). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig unter Kühlung cis-α-Dekalon (H.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 118° (H.).

b) ***trans-α-Dekalol vom Schmelzpunkt 49°, trans-α-Dekalol I.*** *B.* Aus trans-α-Dekalon bei der Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von Platinmohr, neben trans-α-Dekalol II (HÜCKEL, *A.* **441**, 33; vgl. hierzu H., Mitarb., *A.* **477** [1930], 150). — Das Phenylurethan schmilzt bei 134°.

c) ***trans-α-Dekalol vom Schmelzpunkt 63°, trans-α-Dekalol II*** (H 67; E I 44; dort als Präparat von Leroux bezeichnet). *B.* Neben trans-α-Dekalon bei der Hydrierung von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(1) in Dekalin in Gegenwart eines Nickel-

Katalysators bei 180° unter Druck (J. D. RIEDEL, D. R. P. 408664; *C.* **1925** I, 1810; *Frdl.* **14**, 463). Aus cis- oder trans-α-Dekalon bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol (HÜCKEL, *A.* **441**, 30, 33). Neben trans-α-Dekalol I bei der Hydrierung von trans-α-Dekalon in Eisessig in Gegenwart von Platinmohr (H.). Entsteht wahrscheinlich neben anderen Produkten bei der Einw. von Ozon auf Dekalin und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit siedendem Wasser (KOETSCHAU, FLEMMING, *Z. ang. Ch.* **37**, 44). — F: 63° (H.). Kp_{28}: 130° (H.). Ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos (H.). — Liefert mit einer alkal. Permanganat-Lösung in der Kälte trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-propionsäure-(2) (H., *A.* **441**, 32). Spaltet beim Behandeln mit Kaliumdisulfat allmählich Wasser ab (H., Mitarb., *A.* **474**, 124). — Das Phenylurethan schmilzt bei 172° (H.).

d) ***Derivat eines α-Dekalols unbekannter Konfiguration.***

Äthyl-α-dekalyl-äther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Hydrierung von Äthyl-α-naphthyl-äther in Gegenwart von aktiviertem Platinschwarz in Eisessig, neben anderen Produkten (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 438). — Dicke Flüssigkeit von fadem, gewürzartigem Geruch. Kp_{728}: 236—238° (korr.).

21. ***2-Oxy-dekahydronaphthalin, 2-Oxy-dekalin, Dekalol-(2), β-Dekalol*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel (H 67; E I 44). Zur Konfiguration vgl. die bei α-Dekalol (s. S. 72) aufgeführte Literatur. HÜCKEL (*B.* **67** A [1934], 134) bezeichnete cis-β-Dekalol I (F: 105°) als β-Dekalol-(2^c.9^c.10^c), cis-β-Dekalol II (F: 18° bzw. 31°) als β-Dekalol-(2^t.9^c.10^c), trans-β-Dekalol I (F: 53°) als β-Dekalol-(2^c.9^c.10^t) und trans-β-Dekalol II (F: 75°) als β-Dekalol-(2^t.9^c.10^t). Die konfigurative Zuordnung der beiden trans-Formen kann auch umgekehrt sein.

H_2C—CH_2—CH—CH_2—CH·OH; H_2C—CH_2—CH—CH_2—CH_2

a) ***cis-β-Dekalol vom Schmelzpunkt 105°, cis-β-Dekalol I*** (E I 44; dort als β-Dekalol vom Schmelzpunkt 103° bezeichnet). *B.* Aus 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(2) bei der Druckhydrierung in Tetralin in Gegenwart eines Eisen, Nickel und Kupfer enthaltenden Katalysators bei 180° (J. D. RIEDEL, D.R.P. 408664; *C.* **1925** I, 1810; *Frdl.* **14**, 463) oder bei der Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von Platinmohr nach WILLSTÄTTER (HÜCKEL, *A.* **441**, 16) oder in wäßriger oder essigsaurer Lösung in Gegenwart von kolloidalem Platin, Platinchlorwasserstoffsäure und Gummi arabicum bei 40—50° und 2—3 Atm. Wasserstoff-Druck, neben anderen Produkten (H., *A.* **441**, 16; **451**, 118). Entsteht aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthol-(2) fast rein bei 7-tägiger Hydrierung nach WILLSTÄTTER, neben anderen Produkten bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 150° bis 170° unter 40—80 Atm. Wasserstoff-Druck (H., *A.* **441**, 16, 18) oder bei der Hydrierung nach SKITA, am besten bei Zimmertemperatur (H., *A.* **441**, 16; **451**, 119). Aus β-Naphthol bei der Hydrierung nach SKITA bei 40—50° (H., *A.* **451**, 118). Zur Bildung beim Leiten von β-Naphthol und Wasserstoff über Nickel bei 135—140° vgl. noch NISHIMATSU, KIMURA, Sexagint. Festschrift für Y. Osaka, Kyoto 1927, S. 223; *C.* **1928** I, 2369; s. a. J. D. RIEDEL, D.R.P. 444665; *C.* **1927** II, 743; *Frdl.* **15**, 394. Bei der Hydrierung von Äthyl-β-naphthyl-äther in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig, neben anderen Produkten (WASER, Mitarb. *Helv.* **12**, 440). Aus cis-β-Dekalon beim Behandeln mit Natrium in Alkohol oder mit 2 Atomen, Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig, neben anderen Produkten (HÜCKEL, *A.* **441**, 15, 19; vgl. H., *A.* **451**, 121). — Die Trennung von den isomeren β-Dekalolen erfolgt am besten durch fraktionierte Krystallisation, Destillation und Überführung der Fraktionen in die sauren Phthalsäureester (H., *A.* **451**, 119, 123; RIEDEL-DE HAËN, D. R. P. 485715; *C.* **1930** II, 138; *Frdl.* **16**, 562).

Nadeln (aus Petroläther). F: 104—105° (J. D. RIEDEL, D.R.P. 408664; *C.* **1925** I, 1810; *Frdl.* **14**, 463), 105° (HÜCKEL, *A.* **441**, 15). Kp_{746}: 242,5—243° (H., *A.* **451**, 126). Schwer löslich in Petroläther (H., *A.* **441**, 19). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 440). Ist bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie geruchlos (H., *A.* **441**, 16). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder besser mit einer alkal. Permanganat-Lösung entstehen cis-Cyclohexancarbonsäure-(1)-propionsäure-(2) und cis-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2) (H., *A.* **441**, 17). Liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure in Eisessig cis-β-Dekalon und wenig cis-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-propionsäure-(2) und cis-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2) (H., *A.* **441**, 15; EISENLOHR, POLENSKE, *B.* **57**, 1641). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 125° cis-2-Chlor-dekalin (E II **5**, 59) (BORSCHE, LANGE, *A.* **434**, 225). Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 200° oder mit wasserfreier Oxalsäure oder wasserfreiem Zinkchlorid auf 180—190° erhält man wechselnde Mengen cis-Δ^1-Oktalin und cis-Δ^2-Oktalin (HÜCKEL, *A.* **451**, 147; vgl. H., *A.* **441**, 47; H., Mitarb., *A.* **474**, 124). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 135—140° einen zähen, klebrigen, in siedendem Petroläther löslichen Phthalsäureester (H., *A.* **451**, 120).

Das Phenylurethan schmilzt bei 134° (HÜCKEL, *A.* **441**, 16), bei 135° (J. D. RIEDEL, D. R. P. 408664; *C.* **1925** I, 1810; *Frdl.* **14**, 463).

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Hydrierung von β-Naphthol in essigsaurer Lösung nach SKITA (s. o.) bei 40—50° (HÜCKEL, *A.* **451**, 120). — Löslich in siedendem Petroläther. — Gibt beim Behandeln mit Natronlauge cis-β-Dekalol I.

Neutrales Oxalat $C_{22}H_{34}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. F: 120° (HÜCKEL, *A.* **451**, 126).

Saures Succinat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 80° (HÜCKEL, *A.* **451**, 126).

b) ***cis-β-Dekalol vom Schmelzpunkt 18° bzw. 31°, cis-β-Dekalol II*** $C_{10}H_{18}O$ [1]) *B.* In geringer Menge neben cis-β-Dekalol I, trans-β-Dekalol II und anderen Produkten bei der Hydrierung von β-Naphthol oder 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthol-(2) in essigsaurer Lösung oder von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(2) in fast neutraler Lösung nach SKITA (s. S. 73) (HÜCKEL, *A.* **441**, 16; **451**, 120). Zur Bildung beim Überleiten von β-Naphthol und Wasserstoff über Nickel bei 135—140° vgl. NISHIMATSU, KIMURA, Sexagint, Festschrift für Y. Osaka, Kyoto 1927, S. 226; *C.* **1928** I, 2369. Neben überwiegenden Mengen cis-β-Dekalol I bei der Reduktion von cis-β-Dekalon mit Natrium und absol. Alkohol (H., *A.* **451**, 121). — Die Trennung von den isomeren β-Dekalolen erfolgt am besten durch Krystallisation, fraktionierte Destillation, Überführen in die sauren Phthalsäureester und Reinigung über den Oxalsäureester (H., *A.* **451**, 119, 123; RIEDEL-DE HAËN, D.R.P. 485715; *C.* **1930** II, 138; *Frdl.* **16**, 562). — F: 18° (HÜCKEL, KUMETAT, *B.* **67** [1934], 1890). Kp_{746}: 242,5—243° (H., *A.* **451**, 126). — Ein vermutlich zur Hauptsache aus cis-β-Dekalol II bestehendes flüssiges β-Dekalol gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd cis-β-Dekalon (ZELINSKY, TUROWA-POLLAK, *B.* **58**, 1293).

Das Phenylurethan schmilzt bei 102° (HÜCKEL, *A.* **451**, 122).

Neutrales Oxalat $C_{22}H_{34}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. F: 131—132° (HÜCKEL, *A.* **451**, 126).

c) ***trans-β-Dekalol vom Schmelzpunkt 53°, trans-β-Dekalol I.*** *B.* Bei der Hydrierung von trans-β-Dekalon in Eisessig in Gegenwart von Platinmohr nach WILLSTÄTTER oder in essigsaurer Lösung nach SKITA (s. S. 73) unter Zusatz von konz. Salzsäure bei 40—50°, neben trans-β-Dekalol II (HÜCKEL, *A.* **441**, 20; **451**, 122). — Die Trennung von den isomeren β-Dekalolen erfolgt am besten durch fraktionierte Krystallisation, Destillation, Überführung in die sauren Phthalsäureester und Reinigung über den Oxalsäureester (H., *A.* **451**, 123; RIEDEL-DE HAËN, D.R.P. 485715; *C.* **1930** II, 138; *Frdl.* **16**, 562). — F: 53°; Kp_{748}: 230—231° (H., *A.* **451**, 126). — Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 135—140° einen öligen, sauren Phthalsäureester (H., *A.* **451**, 123). — Besitzt einen intensiven, in großer Verdünnung entfernt an Menthol erinnernden stark haftenden Geruch (H., *A.* **451**, 114).

Das Phenylurethan schmilzt bei 99° (HÜCKEL, *A.* **451**, 122, 126).

Neutrales Oxalat $C_{22}H_{34}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Erhitzen von trans-β-Dekalol I mit wasserfreier Oxalsäure auf 120—125° (HÜCKEL, *A.* **451**, 125). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. Riecht beim Erwärmen intensiv.

d) ***trans-β-Dekalol vom Schmelzpunkt 75°, trans-β-Dekalol II*** (H 67 als Präparat von Leroux, β-Naphthanol; E I als β-Dekalol vom Schmelzpunkt 75° bezeichnet). *B.* In geringer Menge neben cis-β-Dekalol I und II und anderen Produkten bei der Hydrierung von β-Naphthol oder 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthol-(2) in essigsaurer Lösung oder von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(2) in fast neutraler Lösung nach SKITA (s. S. 73) (HÜCKEL, *A.* **441**, 16; **451**, 120). In sehr geringer Menge bei der Hydrierung von 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthol-(2) in Gegenwart von Nickel bei 150—170° und 40—80 Atm. Wasserstoff-Druck, neben anderen Produkten (H., *A.* **441**, 18). Zur Bildung beim Leiten von β-Naphthol und Wasserstoff über Nickel bei 135—140° vgl. NISHIMATSU, KIMURA, Sexagint, Festschrift für Y. Osaka, Kyoto **1927**, 223; *C.* **1928** I, 2369; s. hierzu a. J. D. RIEDEL, D.R.P. 444665; *C.* **1927** II, 743; *Frdl.* **15**, 394. Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan in Cyclohexan bei Gegenwart von Nickel(III)-oxyd unter 80—100 Atm. Druck bei 250—260° (IPATJEW, DOLGOW, *Bl.* [4] **45**, 955). Entsteht neben

[1]) Eine zweite, bei 31° schmelzende Modifikation wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von HÜCKEL, KUMETAT (*B.* **67** [1934], 1890) beschrieben; HÜCKEL, KÜHN (*B.* **70** [1937], 2479) fassen die 18°-Form als racemisches Gemisch auf, das sich außerordentlich langsam in das wahre Racemat (F: 31°) umwandelt.

trans-β-Dekalol I bei der Hydrierung von trans-β-Dekalon in Eisessig mit der berechneten Menge Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr nach WILLSTÄTTER (HÜCKEL, *A.* **441**, 20; **451**, 122) oder in Essigsäure nach SKITA (s. S. 73) unter Zusatz von konz. Salzsäure bei 40—50° (H., *A.* **451**, 122). Beim Kochen von trans-β-Dekalon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure, neben trans-Dekalin und geringen Mengen anderer Produkte (H., *A.* **441**, 47). Aus einem technischen β-Dekalongemisch beim Behandeln mit Natrium in Alkohol, neben cis-β-Dekalol I (H., *A.* **441**, 19). — Die Trennung von den isomeren β-Dekalolen erfolgt am besten durch fraktionierte Krystallisation, Destillation und Überführung der Fraktionen in die sauren Phthalsäureester (H., *A.* **451**, 119, 123; RIEDEL-DE HAËN, D. R. P. 485715; *C.* **1930** II, 138; *Frdl.* **16**, 562).

F: 75° (HÜCKEL, *A.* **441**, 19). Kp_{746}: 236° (H., *A.* **451**, 126); Kp_{742}: 237° (ZELINSKY, TUROWA-POLLAK, *B.* **58**, 1292). Löslich in Petroläther (H., *A.* **441**, 19). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig hauptsächlich trans-β-Dekalon neben geringen Mengen trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-propionsäure-(2) und trans-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2) (HÜCKEL, *A.* **441**, 19). Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung erhält man trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-propionsäure-(2) und trans-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2) (H., *A.* **441**, 20). Gibt mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 125° trans-2-Chlor-dekalin (BORSCHE, LANGE, *A.* **434**, 225). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 290—340° wahrscheinlich Methyl-cyclohexan, 1.2-Dimethyl-cyclohexan, trans-Dekalin und andere Produkte (ZELINSKY, TUROWA-POLLAK, *B.* **58**, 1294). Gibt beim Erwärmen mit Zinkchlorid auf dem Wasserbad trans-Δ^2-Oktalin (SCHRAUTH, QUASEBARTH, *B.* **57**, 858), beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat oder mit β-Naphthalinsulfonsäure auf 200° ein Gemisch von trans-Δ^1- und Δ^2-Oktalin (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 148, 149; H., Mitarb., *A.* **474** 123; H., NAAB, *A.* **502** [1933], 151; vgl. a. EISENLOHR, POLENSKE, *B.* **57**, 1644).

Das Phenylurethan schmilzt bei 165° (HÜCKEL, *A.* **451**, 122).

Neutrales Oxalat $C_{22}H_{34}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. F: 147° (HÜCKEL, *A.* **451**, 126).

Saures Succinat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 81° (HÜCKEL, *A.* **451**, 126).

22. ***9-Oxy-dekahydronaphthalin, 9-Oxy-dekalin, Dekalol-(9)*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. cis-Form. *B.* Aus einem Gemisch der Hydrochloride von cis- und trans-9-Amino-dekalin beim Kochen mit wäßr. Kaliumnitrit-Lösung, neben $\Delta^{1(9)}$-Oktalin (NAMETKIN, MADAJEWA-SSYTSCHEWA, *B.* **59**, 373; Ж. **57**, 3887; vgl. hierzu HÜCKEL, BLOHM, *A.* **502** [1933], 115, 118, 134; H., KUMETAT, PREUSS, *A.* **517** [1935], 234). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 65° (N., M.-Ss.).

$$\begin{array}{ccccccc} & & & OH & & & \\ & CH_2 & & | & & CH_2 & \\ H_2C & & & C & & & CH_2 \\ | & & & | & & & | \\ H_2C & & & C & & & CH_2 \\ & CH_2 & & H & & CH_2 & \end{array}$$

23. ***3.7.7-Trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanol-(2), Caranol-(2), Carol*** $C_{10}H_{18}O = \begin{array}{l} CH_3\cdot HC\cdot CH(OH)\cdot CH \\ \quad H_2C — CH_2 — CH \end{array} \!\!> C(CH_3)_2$. Linksdrehende Form. *B.* Beim Behandeln von rechtsdrehendem Carylamin (Syst. Nr. 1595) mit Bariumnitrit und Schwefelsäure unter Kühlung (MENON, SIMONSEN, *J. indian Inst. Sci.* [A] **10**, 3; *C.* **1927** II, 1473). — Öl. Kp_{100}: 141—142°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Riecht ähnlich wie Linalool. D_{20}^{20}: 0,9181. n_D^{20}: 1,472. $[\alpha]_D^{20}$: —42,9°. — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung nur langsam. Verhalten gegen Methylmagnesiumjodid: M., S.

Caryl-(2)-xanthogensäure-methylester $C_{12}H_{20}OS_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt linksdrehendes Carol mit Natriumpulver in siedendem Toluol, kühlt, versetzt mit Äther und Schwefelkohlenstoff, gibt dann Methyljodid hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad (MENON, SIMONSEN, *J. indian Inst. Sci.* [A] **10**, 4; *C.* **1927** II, 1473). — Gelbes Öl. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

24. ***Derivat des 3.7.7-Trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanols (2 oder 3)*** $C_{10}H_{18}O$.

3 (oder 4)-Chlor-3.7.7-trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanol-(4 oder 3), 3 (oder 4)-Chlor-caranol-(4 oder 3), Chloroxycaran $C_{10}H_{17}OCl = \begin{array}{l} CH_3\cdot ClC\cdot CH_2\cdot CH \\ HO\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH \end{array} \!\!> C(CH_3)_2$ oder $\begin{array}{l} CH_3\cdot (HO)C\cdot CH_2\cdot CH \\ \quad ClHC\cdot CH_2\cdot CH \end{array} \!\!> C(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von d-Δ^3-Caren mit 2 Mol Natriumhypochlorit und überschüssiger Borsäure (PILLAY, SIMONSEN, *Soc.* **1928**, 364). — Stechend riechendes Öl. Kp_{10}: ca. 90—93°. D_{30}^{30}: 1,0123. n_D^{30}: 1,4992.

25. ***3.7.7-Trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanol-(5), Caranol-(5)*** $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3 \cdot HC \cdot CH_2$——CH / $H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.7.7-Trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-hepten-(3)-on-(5) (Syst. Nr. 620) beim Erwärmen mit Natrium in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (SEMMLER, v. SCHILLER, *B.* **60**, 1603). — Menthonähnlich riechendes Öl. Kp_{11}: 103—108°. D^{20}: 0,9481. n_D: 1,487 — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig zuletzt auf dem Wasserbad 3 7 7-Trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanon-(5) (Syst. Nr. 618).

26. ***4-Methyl-1-isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(3), Thujylalkohol, Tanacetylalkohol*** $C_{10}H_{18}O$ = $HO \cdot HC$—CH_2—$C \cdot CH(CH_3)_2$ / $CH_3 \cdot HC$—CH—CH_2. Gewöhnlicher Thujylalkohol (Gemisch von Stereoisomeren) (H 68; E I 45). *V.* Findet sich in freier oder veresterter Form im äther. Öl von Thuja gigantea Nutt. (RUTOWSKI, BUSSE, *Trudy chim.-farm. Inst.* **1924**, Nr. 10, S. 12, 20; *C.* **1927** II, 1760), von Thuja Varreana und Th. gigantea var. semperaurea (R., GUSSEWA, *Trudy chim.-farm. Inst.* **1928**, Nr. 19, S. 134, 135, 139, 142; *Riechstoffind.* **2**, 185; *C.* **1927** II, 2723; **1928** II, 2413). — *B.* Bei der Hydrierung von Sabinol (S. 103) in Gegenwart von kolloidalem Palladium unter 2 Atm. Druck (HENDERSON, ROBERTSON, *Soc.* **123**, 1714, 1715, 1716; vgl. WALLACH, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1919**, 331; *C.* **1920** I, 671). — Kp: 206—208°; D_4^{20}: 0,9100; n_D: 1,4601 (H., R.).

27. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.3]-octanol-(4), Homocamphenilol*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Homocamphenilon (Syst. Nr. 618) beim Erwärmen mit Natrium in absol. Alkohol auf 120—125° (LIPP, GÖTZEN, REINARTZ, *A.* **453**, 13). — Wurde nicht rein erhalten. Paraffinartige Masse von schwachem, camphenilolartigem Geruch. F: 73—76°. Kp_{10}: 107—110°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit Zinkchlorid in Benzol auf 100° Endocamphen (E II **5**, 96) und geringe Mengen Dihomocamphenilyläther (dickes Öl; $Kp_{0,15}$: 120—130). — Das Phenylurethan schmilzt bei 119—120°.

H_2C—CH—$C(CH_3)_2$ | CH_2 CH_2 | H_2C—CH—$CH \cdot OH$

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Homocamphenilol beim Kochen mit Acetanhydrid (LIPP, GÖTZEN, REINARTZ, *A.* **453**, 14). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{10}: 100—104°.

28. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2), Pinenhydrat, Methylnopinol, Homonopinol*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. Niedrigerschmelzende Form. (H 69). *B.* Durch Verseifung des sauren Sulfats (s. u.) mit Natronlauge (AUSTERWEIL, *Bl.* [4] **39**, 694). — F: 62°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Dipenten.

H_2C—$C(CH_3)(OH)$—CH | CH_2 | H_2C——CH—$C(CH_3)_2$

Saures Sulfat $C_{10}H_{18}O_4S = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Terpinhydrat bei mehrstündiger Einw. von 45%iger Schwefelsäure auf β-Pinen bei 15—20° (AUSTERWEIL, *Bl.* [4] **39**, 693; D. R. P. 473330; *C.* **1929** II, 471; *Frdl.* **16**, 565). — Krystalle (aus Alkohol). — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich unbeständig. Gibt mit Kupfersulfat einen gelblichen Niederschlag.

29. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(3), Pinocampheol*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Stereochemie des Pinocampheols vgl. H. SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1934**, 97; *C.* **1934** II, 2077; SCHMIDT, *Ber. Schimmel* **1940**, 39; *C.* **1940** II, 3037.

$HO \cdot HC$—$CH(\overset{*}{C}H_3)$—CH | CH_2 | H_2C——CH—$C(CH_3)_2$

l-Pinocampheol vom Schmelzpunkt 67° (vgl. H 69). Die mit * bezeichnete Methylgruppe steht vermutlich in trans-Stellung zur Dimethylmethylen-Gruppe (H. SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1934**, 97). — *V.* Wurde in unreiner Form aus dem äther. Öl von Hyssopus officinalis L. (Ysopol) isoliert (RUTOWSKI, WINOGRADOWA, *Trudy chim.-farm. Inst.* **1924**, Nr. 10, S. 32, 35; *C.* **1927** II, 1761).

[l-Pinocamphyl]-xanthogensäuremethylester $C_{12}H_{20}OS_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$ (H 70). Liefert nach RUZICKA, PONTALTI (*Helv.* **7**, 491) beim Erhitzen neben d-α-Pinen auch linksdrehendes δ-Pinen.

```
H2C—CH(CH3)—CH
 |      CH2    |
HO·HC————CH—C(CH3)2
```

30. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(4), Dihydroverbenol, Verbanol*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel.

Rechtsdrehendes Verbanol vom Schmelzpunkt 58° (E I 45). Wird von SCHULZ, DOLL (Priv.-Mitt.) als Gemisch von Stereoisomeren angesehen. — Aus technischem d-Verbenol bei der Druckhydrierung bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle in Methanol (WIENHAUS, SCHUMM, *A.* **439**, 46). Bei der Reduktion von d-Verbanon [1]) mit Natrium in mit starker Natronlauge unterschichtetem Äther, neben Verbanonpinakon (W., SCH., *A.* **439**, 36). Neben überwiegenden Mengen d-Verbanylamin bei der Hydrierung von d-Verbanon-oxim in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (W., SCH., *A.* **439**, 39). — F: 58°. Kp_{13}: 100°. — Bei der Überführung in d-Verbanyl-xanthogensäuremethylester und nachfolgenden Destillation erhält man δ-Pinen (E II **5**, 101).

```
H2C—C(CH3)—C(CH3)2
 |    CH2     |
H2C—CH————CH·OH
```

31. ***1.2.2-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3), β-Methyl-camphenilol*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. NAMETKIN, BRJUSSOWA, *A.* **459**, 153; Ж. **60**, 276. — *B.* Aus β-Methylcamphenilon (Syst. Nr. 618) durch Einw. von Natrium und Alkohol (NAMETKIN, *A.* **432**, 230; Ж. **55**, 530). — Campherartige, nach Borneol riechende Masse. F: 172—173°. — Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid erhält man ein Chlorid und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff. — Das Phenylurethan schmilzt bei 104—105°.

```
H2C—C(CH3)—CH·OH
 |    CH2    |
H2C—CH————C(CH3)2
```

32. ***1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), Fenchyl-alkohol, Fenchol*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. In der Fencholreihe sind ähnliche Raumisomerien anzunehmen wie in der Borneolreihe (vgl. KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1472; H. SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 97). Die H 70, 71 und E I 45, 46 beschriebenen Fenchole sind deshalb nicht als optisch reine Fenchole anzusehen. Im folgenden werden die dem Borneol entsprechenden Fenchole als α-Fenchole, die dem Isoborneol entsprechenden als β-Fenchole bezeichnet.

a) ***d-α-Fenchol*** $C_{10}H_{18}O$. F: 47°; $[\alpha]_D$: +11,8° (Alkohol; p = 5) (H. SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98). — Das Phenylurethan schmilzt bei 81°, das saure Phthalat bei 145,5°.

[d-α-Fenchyl]-butyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Geruchseigenschaften: KJELSBERG, MÜLLER, *Dtsch. Parfümerieztg.* **14**, 236; *Riechstoffind.* **3**, 120; *C.* **1928** II, 338, 1317; M., *C.* **1928** I, 3005. D^{15}: 0,9554; n_D^{20}: 1,4574; $[\alpha]_D^{20}$: +47,8° (KJ., M.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge: KJ., M.

[d-α-Fenchyl]-isobutyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. Geruchseigenschaften: KJELSBERG, MÜLLER, *Dtsch. Parfümerieztg.* **14**, 236; *Riechstoffind.* **3**, 120; *C.* **1928** II, 338, 1317; M., *C.* **1928** I, 3005. D^{15}: 0,9523; n_D^{20}: 1,4552; $[\alpha]_D^{20}$: +43,90° (KJ., M.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge: KJ., M.

b) ***l-α-Fenchol*** $C_{10}H_{18}O$. Der E I 46 beschriebene, über den sauren Phthalsäureester gereinigte „linksdrehende Fenchylalkohol" (vgl. a. H 70) kann mit l-α-Fenchol identifiziert werden. — *B.* Entsteht im Gemisch mit l-β-Fenchol bei der Reduktion von d-Fenchon mit Natrium in siedendem Alkohol; wird über das saure Phthalat rein erhalten (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1476; vgl. KONDAKOW, *Chem. Listy* **23** [1929], 51; *Chem. Abstr.* **23**, 2707; *C.* **1929** II, 877). — Prismen oder Platten. Riecht campherartig, etwas süßer als d-Fenchon (KE., P.). F: 47° (KE., P., *Soc.* **127**, 1477), 48° (H. SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98), 48,5° bis 49,0° (KONDAKOW). Kp_{14}: 86°; Kp_{20}: 94° (KE., P.). $D_4^{22,5}$: 0,9226; D_4^{64}: 0,9034; D_4^{100}: 0,8817; D_4^{130}: 0,8638 (KE., P., *Soc.* **127**, 1483). $[\alpha]_D^{20}$: —12,9° (unverdünnt), —12,8° (Alkohol; c = 5), —5,8° (Schwefelkohlenstoff; c = 5), —6,2° (Benzol; c = 5) (KE., P., *Soc.* **127**, 1479, 1480); $[\alpha]_D$: —11° (Alkohol; p = 5) (SCH., SCH.). — Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 20° und 125° und der Lösungen in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol bei 20°: KE., P., *Soc.* **127**, 1479, 1483.

l-α-Fenchylalkohol liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure d-Fenchon (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1478). Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid ein tertiäres Fenchylchlorid vom Kp_{13}: 90°, das beim Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbad l-α-Fenchen gibt (KONDAKOW, *Chem. Listy* **23**, 53; *C.* **1929** II, 877; *Chemical Abstr.* **23**, 2708). Ein Präparat, das als Gemisch von ca. 9 Tln. l-α-Fenchol und 1 Tl. l-β-Fenchol anzusehen ist

---

[1]) Nach SCHULZ, DOLL (Priv.-Mitt.) ist das in der Literatur beschriebene Verbanon in Anlehnung an die stereochemische Nomenklatur in der Menthol-Reihe als Isoverbanon zu bezeichnen.

(vgl. KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1476), liefert bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Petroläther unter Kühlung mit Eis-Kochsalz l-α-Fenchen, wenig Fenchylchlorid und andere Produkte (RUZICKA, LIEBL, *Helv.* **6**, 270). Überführung eines solchen Präparats in l-α-Fenchen durch Einw. von Phthalsäure oder Kaliumdisulfat: vgl. NAMETKIN, *A.* **440**, 66; N., SSELIWANOWA, Ж. **57**, 70.

Das Phenylurethan schmilzt bei 81—82°, das saure Phthalat bei 146° (H. SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98).

[l-α-Fenchyl]-formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$. Kp_{21}: 97° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1484). D_4^t zwischen 17° (0,9929) und 114° (0,9076): K., P. n_D^{20}: 1,4610. Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4582) und 404,6 mμ (1,4751) bei 20°: K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —75,36° (unverdünnt), —72,4° (Alkohol; c = 5), —61,8° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 20° und 123° und ihrer Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[l-α-Fenchyl]-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Kp_{18} 99° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1484). D_4^t zwischen 17° (0,9725) und 114° (0,8827). n_D^{20}: 1,4570. Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4541) und 404,6 mμ (1,4710) bei 20°: K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —63,7° (unverdünnt), —62,8° (Alkohol; c = 5), —47,3° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 14° und 129° und ihrer Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[l-α-Fenchyl]-propionat $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. Kp_{21}: 115° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1484). D_4^t zwischen 14° (0,9565) und 111° (0,8802): K., P. n_D^{20}: 1,4556. Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4528) und 404,6 mμ (1,4685): K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —60,8° (unverdünnt), —58,2° (Alkohol; c = 5), —43,5° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 20° und 120° und ihrer Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[l-α-Fenchyl]-butyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Kp_{21}: 127° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1484). D_4^t zwischen 10° (0,9607) und 111° (0,8736). n_D^{20}: 1,4564. Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4536) und 404,6 mμ (1,4703) bei 20°: K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —53,8° (unverdünnt), —50,4° (Alkohol; c = 5), —38,5° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 20° und 123° und ihrer Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[l-α-Fenchyl]-n-valerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Kp_{15}: 135° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1484). D_4^{20}: 0,9453. D_4^t zwischen 12,5° (0,9517) und 103° (0,8754): K., P. n_D^{20}: 1,4579. Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4551) und 404,6 mμ (1,4718) bei 20°: K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —48,9° (unverdünnt), —46,0° (Alkohol; c = 5), —34,4° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 19° und 125° und ihrer Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[l-α-Fenchyl]-n-capronat $C_{16}H_{28}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. Kp_{17}: 152° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1485). D_4^t zwischen 11,5° (0,9471) und 112° (0,8632): K., P. n_D^{20}: 1,4585. Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4557) und 404,6 mμ (1,4736) bei 20°: K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —47,38° (unverdünnt), —44,2° (Alkohol; c = 5), —32,9° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 20° und 123° und ihrer Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[l-α-Fenchyl]-önanthat $C_{17}H_{30}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. Kp_{16}: 160° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1455). D_4^t zwischen 8,5° (0,9428) und 107° (0,8630): K., P. n_D^{20}: 1,4591. Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4563) und 404,6 mμ (1,4732) bei 20°: K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —46,4° (unverdünnt), —43,8° (Alkohol; c = 5), —31,5° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 18° und 130° und ihrer Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[l-α-Fenchyl]-caprylat $C_{18}H_{32}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. Kp_{25}: 176° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1485). D_4^t zwischen 13,5° (0,9332) und 113° (0,8539): K., P. n_D^{20}: 1,4596. Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4569) und 435,9 mμ (1,4700) bei 20°: K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —44,09° (unverdünnt), —41,1° (Alkohol; c = 5), —28,9° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 18° und 130° und ihrer Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[l-α-Fenchyl]-pelargonat $C_{19}H_{34}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. Kp_{16}: 185° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1485). D_4^t zwischen 13° (0,9287) und 116° (0,8478). n_D^{20}: 1,4603. Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4576) und 435,9 mμ (1,4704) bei 20°: K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —39,85° (unverdünnt), —36,5° (Alkohol; c = 5), —26,1° (Schwefelkohlenstoff, c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 15° und 132° und ihrer Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[l-α-Fenchyl]-laurat $C_{22}H_{40}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$. Kp_{14}: 207—209° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1485). D_4^{20}: 0,9160. D_4^t zwischen 15,5° (0,9188) und 110° (0,8466): K., P. n_D^{20}: 1,4619. Brechungsindices zwischen 607,8 mμ (1,4590) und 404,6 mμ (1,4759) bei 20°: K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —36,35° (unverdünnt), —34,8° (Alkohol; c = 5), —24,8° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 12° und 122° und ihrer Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[l-α-Fenchyl]-myristat $C_{24}H_{44}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{12}\cdot CH_3$. Kp_2: 190—195° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1485). D_4^{20}: 0,9092. D_4^t zwischen 16° (0,9121) und 105° (0,8453): K., P. n_D^{20}: 1,4635; Brechungsindices zwischen 607,8 mμ (1,4608) und 404,6 mμ (1,4777) bei 20°: K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —35,0° (unverdünnt), —32,2° (Alkohol; c = 5), —22,5° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 19° und 128° und ihrer Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

Di-l-α-fenchylsulfit $C_{20}H_{34}O_3S = (C_{10}H_{17}\cdot O)_2SO$. *B.* Aus l-Fenchol (Gemisch von 9 Tl. l-α-Fenchol und 1 Tl. l-β-Fenchol; vgl. KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1476) durch Einw. von Thionylchlorid und Pyridin in Äther unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (RUZICKA, LIEBL, *Helv.* **6**, 271). — Krystalle (aus Äther). F: 72° (R., L.).

c) ***dl-α-Fenchol*** $C_{10}H_{18}O$. F: 38° (H. SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98). Das Phenylurethan schmilzt bei 104°, das saure Phthalat bei 169°.

d) ***d-β-Fenchol*** $C_{10}H_{18}O$. $[\alpha]_D$: +21,8° (Alkohol; p = 5). (H. SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98). — Das Phenylurethan schmilzt bei 81°, das saure Phthalat bei 151°.

e) ***l-β-Fenchol*** $C_{10}H_{18}O$. *B.* Entsteht neben überwiegenden Mengen l-α-Fenchol durch Reduktion von d-Fenchon mit Natrium in siedendem Alkohol; wird nach Abtrennung des l-α-Fenchols als saures Phthalat über das 4-Nitro-benzoat isoliert (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1477). — F: 3—4° (KE., P.), 5,6° (H. SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98). Kp_{12}: 83°; Kp_{18}: 91° (KE., P.). D_4^{20}: 0,9605; D_4^t zwischen 18° (0,9625) und 124° (0,8618): KE., P. $[\alpha]_D^{20}$: —23,3° (unverdünnt), —21,6° (Alkohol; c = 4,4), —31,9° (Schwefelkohlenstoff; c = 4,3) (KE., P., *Soc.* **127**, 479, 484); $[\alpha]_D$: —21,7° (Alkohol; p = 5) (SCH., SCH.). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 20° und 122° und ihrer Lösung in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure d-Fenchon (KE., P., *Soc.* **127**, 1478). — Riecht ähnlich wie l-α-Fenchol (KE., P.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 89—90°, das saure Phthalat bei 152° (SCH., SCH.).

[l-β-Fenchyl]-formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$. Kp_{11}: 83,5° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1486). D_4^t zwischen 18,5° (0,9945) und 118° (0,9016): K., P. n_D^{20}: 1,4623. Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4594) und 404,6 mμ (1,4762) bei 20°: K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —10,9° (unverdünnt), —9,8° (Alkohol; c = 5), —12,8° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 19,5° und 117° und ihrer Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[l-β-Fenchyl]-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Kp_{12}: 90° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1486). D_4^t zwischen 15° (0,9739) und 110° (0,8906): K., P. n_D^{20}: 1,4584. Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4556) und 404,6 mμ (1,4735) bei 20°: K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —14,1° (unverdünnt), —11,1° (Alkohol; c = 5), —13,5° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 18,5° und 114,5° und ihrer Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[l-β-Fenchyl]-propionat $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. Kp_{11}: 102° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1486). D_4^{20}: 0,9601. D_4^t zwischen 18,5° (0,9614) und 81,5° (0,9059): K., P. n_D^{20}: 1,4571. Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4543) und 404,6 mμ (1,4710) bei 20°: K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —12,7° (unverdünnt), —10,0° (Alkohol; c = 5), —12,4° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 18° und 128° und ihrer Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[l-β-Fenchyl]-butyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Kp_{16}: 112° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1486). $n_D^{17,5}$: 1,4580. Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4553) und 435,9 mμ (1,4684) bei 17,5°: K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —7,47° (unverdünnt), —5,8° (Alkohol; c = 4,5), —6,9° (Schwefelkohlenstoff; c = 4). Rotationsdispersion der reinen Substanz und ihrer Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

f) ***dl-β-Fenchol*** $C_{10}H_{18}O$. F: 6,3° (H. SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98). — Das Phenylurethan schmilzt bei 90,5°, das saure Phthalat bei 153,5°.

g) ***Fenchole von unbekannter optischer Zugehörigkeit oder fraglicher Einheitlichkeit.*** *V.* Im Pine-Öl (amerikanisches Holzterpentinöl) (ZEITSCHEL, H. SCHMIDT, *B.* **60**, 1372). Rechtsdrehendes Fenchol findet sich im äther. Öl aus Kauri-Harz (HOSKING, *R.* **48**, 630, 632). — Über die Bildung von Fenchol aus l-α-Pinen (aus französischem Terpentinöl)

oder aus d-α-Pinen (aus griechischem Terpentinöl) durch Veresterung mit Tetrachlorphthalsäure und nachfolgendes Verseifen vgl. HALLER, *C. r.* **178**, 1936. Nach DUPONT (*Chim. et Ind.* **8** [1922] 236 T) und GRIGNARD, STRATFORD (*Bl.* [4] **33**, **531**) entsteht bei der Einw. von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Benzolsulfonsäure auf β-Pinen kein Fenchol. Dagegen konnte DELÉPINE (*C. r.* **178**, 2087; *Bl.* [4] **35**, **1463**) linksdrehendes Fenchol bei 50-stdg. Erhitzen von d-α-Pinen mit Benzoesäure auf 150°, rechtsdrehendes Fenchol bei 20-stdg. Erhitzen von l-β-Pinen mit Benzoesäure auf 150° isolieren; dieselben Ergebnisse erhielt DELÉPINE bei Verwendung von Trichloressigsäure. Ein Fenchol, in dem vermutlich ein Gemisch aus l-α-, l-β- und dl-α-Fenchol vorliegt, entsteht neben Borneol und anderen Produkten bei 8-tägiger Einw. von Wasserstoffperoxyd auf eine Lösung von β-Pinen in Eisessig bei 50—55° (HENDERSON, CHISHOLM, *Soc.* **125**, 112). Zur Bildung eines Gemisches von l-α- und l-β-Fenchol bei der Reduktion von d-Fenchon mit Propylmagnesiumbromid vgl. LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 364. — Abtrennung von Fenchylalkohol aus einem Gemisch mit Fenchylacetat mit Hilfe von Arsen(III)-oxyd und Essigsäureanhydrid: DEPPE Söhne, ZEITSCHEL, D.R.P. 444640; *C.* **1927** II, 505; *Frdl.* **15**, 408. — Dampfdruck eines nahezu inakt. Fenchylalkohols zwischen 59,1° (2,5 mm) und 199,2° (759,3 mm): PICKETT, PETERSON, *Ind. Eng. Chem.* **21**, 325; *C.* **1929** II, 36. Optische Drehung in einem Gemisch aus Alkohol und Benzol: LUCAS, *C. r.* **181**, 45. — Fenchol zersetzt sich beim Erhitzen in einer Bombe aus Chromvanadium-Stahl auf 435° unter Bildung von Äthylen, Methan, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser (HERNDON, REID, *Am. Soc.* **50**, 3067, 3072).

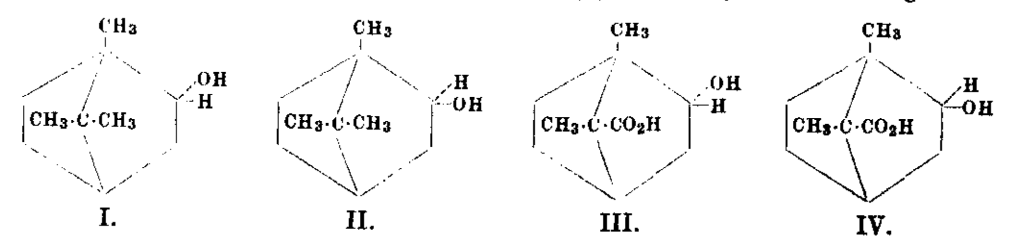
HO·HC—C(CH₃)·CH₂ | 7CH₂ | H₂C—CH——C(CH₃)₂

33. ***1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6), Isofenchol, Isofenchylalkohol*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel (H 72; E I 47). Für die von Isofenchylalkohol (Isofenchol) abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht. — Linksdrehender Isofenchylalkohol liefert bei der Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat l-cis-Isofenchocamphersäure (WALLACH, *A.* **362** [1908], 197), rechtsdrehender Isofenchylalkohol gibt d-cis-Isofenchocamphersäure (SANDELIN, *A.* **396** [1913], 311).

CH₃ | H₂C—C———CH·OH | 7C(CH₃)₂ | H₂C—CH——CH₂

34. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), Camphanol-(2), Borneol und Isoborneol*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. Für die von Borneol abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die in der Formel angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht.

VAVON (*Bl.* [4] **49**, 941) fand 1926, daß die Verseifungsgeschwindigkeit der Bornylester wesentlich größer ist als die der Isobornylester, und schrieb deshalb der Hydroxylgruppe im Isoborneol entgegen der Formulierung von BREDT (Wüllner-Festschrift [Leipzig 1905], S. 120) „Exo"-Stellung (von VAVON als „cis"-Stellung bezeichnet) zu (vgl. a. HÜCKEL, *A.* **477** [1930], 157). Nach der neuen Auffassung stellt demnach Borneol die Endoform (Formel I), Isoborneol die Exoform (Formel II) dar. 1935 gelang es ASAHINA und ISHIDATE (*B.* **68**, 556), für die cis-π-Apo-borneol-carbonsäure-(7) (Formel III) die Endo-Konfiguration



I. II. III. IV.

und für die entsprechende Isoborneol-carbonsäure-(7) (Formel IV) die Exo-Konfiguration wahrscheinlich zu machen. Durch Überführung der cis-π-Apo-borneol-carbonsäure-(7) in Borneol sicherten sie 1936 (vgl. A., I., SANO, *B.* **69**, 343) auf rein chemischem Wege für Borneol die Endo-Konfiguration. Auch KOMPPA, BECKMANN (*A.* **522** [1936], 13) gelangten auf Grund der von BILTZ (*Ph. Ch.* **27** [1898], 541, 545) auf kryoskopischem Wege ermittelten Assoziationsgrade von Borneol und Isoborneol zu derselben Anschauung. Über die Auffassung von Borneol als Endoform und Isoborneol als Exoform vgl. noch W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. I [Leipzig 1940], S. 291; Bd. II [Leipzig 1941], S. 437, 438; *Naturwiss.* **30** [1942], 18; ALDER, WINDEMUTH, *A.* **543** [1940], 62. — Die entgegengesetzte BREDTsche Formulierung wird weiterhin von M. LIPP (*B.* **74** [1941], 9) und BODE (*B.* **70** [1937], 1178) vertreten.

a) ***Borneol*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel (H 73; E I 47).

$H_2C—C(CH_3)—CH·OH$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—CH——CH_2$

Vorkommen.

d-Borneol findet sich frei und als Acetat in den äther. Ölen aus den Blättern und Zweigspitzen des Kauribaums (Agathis australis) (Hosking, *R.* **47**, 580) und aus den Blütenköpfen von Perovskia atriplicifolia Benth. (Rao, *J. indian chem. Soc.* **3**, 145; *C.* **1926** II, 1698), frei und verestert im äther. Öl aus den Blättern von Chamaecyparis-Arten (Uchida, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 158 B, 159 B; *C.* **1928** II, 1577). Rechtsdrehendes Borneol mit 11—15% d-Borneol findet sich im finnischen Sulfatterpentinöl (aus Kiefernholz) (Qvist, *Bio. Z.* **197**, 479). — l-Borneol findet sich im kanadischen Bibergeil (Castoreum) (Walbaum, Rosenthal, *J. pr.* [2] **117**, 227; *Ber. Schimmel* **1927**, 135; *C.* **1927** II, 1519), frei und als Acetat(?) im äther. Öl der Nadeln von Abies sibirica (Salkind, Sabojew, Ж. **60**, 555; *C.* **1928** II, 1448), verestert im äther. Öl von Amphilophis odorata A. Camus (Andropogon odoratus Lisb.) (van Eerde, *Pharm. Weekb.* **61**, 1188; *C.* **1924** II, 2796). Linksdrehendes Borneol mit bis zu 36% l-Borneol findet sich im Sulfitablaugen-Terpentinöl (aus Fichtenholz) (Holmberg, Sunesson, *Svensk kem. Tidskr.* **35**, 216, 228; *C.* **1924** I, 1773; Wheeler, Harris, *Am. Soc.* **47**, 2836). — Borneol von unbekanntem optischem Verhalten findet sich in den Blättern von Pinus excelsa (Simonsen, *Indian Forest Rec.* **9**, 3; *C.* **1924** I, 1282).

Bildung.

Die Angaben über die Bildung von Borneol aus α-Pinen (vgl. H **6**, 74; E I **6**, 48) sind durch folgende zu ergänzen: d-Borneol erhält man nach Verseifung der entstandenen Ester neben anderen Produkten aus d-α-Pinen durch mehrmonatige Einw. von wasserfreier Ameisensäure (Reisman, *Bl.* [4] **41**, 97), durch vorsichtige Einw. von Trichloressigsäure oder 50-stdg. Erhitzen mit Benzoesäure auf 150° (Delépine, *C. r.* **178**, 2088; *Bl.* [4] **35**, 1467, 1475) sowie durch längeres Erhitzen mit Tetrachlorphthalsäure (Haller, *C. r.* **178**, 1936). — l-Borneol entsteht in Form von Estern neben anderen Produkten aus l-α-Pinen bei der Einw. von Eisessig, Acetanhydrid und Benzolsulfonsäure (Dupont, *Chim. et Ind.* **8** [1922], 237 T) sowie durch längeres Erhitzen mit Tetrachlorphthalsäure (Haller, *C. r.* **178**, 1935). Über die Ausbeute an l-Borneol beim Erhitzen von l-α-Pinen mit Benzoesäure unter verschiedenen Bedingungen vgl. Austerweil, *Bl.* [4] **41**, 1088, 1509. Zur Bildung von l-Borneol aus l-α-Pinen aus amerikanischem Terpentinöl durch Umsetzung mit Pikrinsäure oder Styphninsäure vgl. a. Murayama, Otsuka, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 513, S. 1; *C.* **1925** I, 841. — Die Umwandlung von α-Pinen in Bornylester ist weiterhin noch unter den folgenden Bedingungen studiert worden: Erhitzen mit Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden und Borsäureanhydrid oder mit Boressigsäureanhydrid und Acetanhydrid (L. Schmidt, D.R.P. 401870, 406768; *C.* **1925** I, 299, 1809; *Frdl.* **14**, 501, 502), Behandeln mit Trichloressigsäure oder Oxalsäure (Murayama, Abe, *J. pharm. Soc. Japan* **1923**, Nr. 498, S. 46; japan. Teil S. 637; *C.* **1924** I, 2876), Behandeln mit wasserfreier Oxalsäure in Gegenwart verschiedener Katalysatoren (Mu., Abe, Yamagishi, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 507, S. 3; *C.* **1924** II, 1186; L. Darrasse, E. Darrasse, Dupont, D. R. P. 425789; *Frdl.* **15**, 419).

l-Borneol entsteht aus l-β-Pinen neben anderen Produkten bei 8-tägiger Einw. von Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 50—55° (Henderson, Chisholm, *Soc.* **125**, 112), beim Behandeln mit Eisessig, Acetanhydrid und Benzolsulfonsäure (Dupont, *Chim. et Ind.* **8** [1922], 236 T) sowie bei der Einw. von Trichloressigsäure (Delépine, *C. r.* **178**, 2088; *Bl.* [4] **35**, 1478). Bildung von l-Borneol und d-Isoborneol neben anderen Produkten beim Erhitzen von l-β-Pinen mit Benzoesäure: Delépine, *C. r.* **178**, 2088; *Bl.* [4] **35**, 1472; Austerweil, Petrovici, *Bl.* [4] **39**, 1735; Au., *Bl.* [4] **41**, 1509; D.R.P. 468299, 492509; *C.* **1929** I, 1271; **1930** I, 2798; *Frdl.* **16**, 569, 571. Bei der Einw. von Sauerstoff auf die Magnesiumverbindung von Bornylchlorid in Äther erhält man ungefähr gleiche Teile Borneol und Isoborneol; bei steigender Reaktionstemperatur oder bei nachträglichem Erwärmen des Reaktionsgemisches nimmt die Menge des Isoborneols ab (Vavon, Berton, *C. r.* **175**, 369; *Bl.* [4] **33**, 220, 226; vgl. V., Peignier, *C. r.* **181**, 183; *Bl.* [4] **39**, 925). l-Borneol entsteht neben anderen Produkten durch Einw. von 50%iger Schwefelsäure auf eine Lösung von d-Δ^3-Caren in Essigsäure bei 60° (Gibson, Simonsen, *Soc.* **1929**, 311). Borneol bildet sich beim Kochen von „Bornylenchlorhydrin" (S. 88) mit Zinkstaub und Methanol (Henderson, Mair, *Soc.* **123**, 1158). Beim Erhitzen von Isoborneol mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in Cyclohexan auf 200° bei 20 Atm. Druck (Rhein. Kampfer-Fabr., D.R.P. 408666; *C.* **1925** I, 1809; *Frdl.* **14**, 503).

d-Borneol entsteht aus d-Campher neben ca. 90% Isoborneol bei der Hydrierung in Gegenwart von äußerst aktivem Platinschwarz in essigsaurer Lösung (Vavon, Peignier, *C. r.* **181**, 184; *Bl.* [4] **39**, 927), neben Isoborneol in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen bei der Hydrierung in Gegenwart von Kupfer bei 120—150° und 10—92 Atm.

Wasserstoffdruck (KUBOTA, HAYASHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 15; 69; *C.* **1926** I, 2911; II, 200) oder beim Kochen mit Propylmagnesiumbromid in Äther (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 365). d-Borneol erhält man aus 6-Oxy-epicampher-semicarbazon (erstes Ausgangsmaterial d-Borneol) beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 200° (BREDT, GOEB, *J. pr.* [2] **101**, 287). Optisch nicht einheitliches Borneol entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Campher-carbonsäure-(3)-essigsäure-(3)-dimethylester oder -diäthylester mit Natrium in absol. Alkohol auf 140° (PALFRAY, *A. ch.* [9] **20**, 371).

Über Darstellung im Laboratorium und in der Technik vgl. J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 184. Die Isolierung aus Terpentinöl-Fraktionen kann über die schwerflüchtigen Borsäureester erfolgen (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **60**, 1373).

Physikalische Eigenschaften.

Eigenschaften von d-Borneol: F: 207,2° (korr.) (WINKLER, *Ar.* **1928**, 49), 206,5° ROSS, SOMERVILLE, *Soc.* **1926**, 2774). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 9499,4 cal/g (KEFFLER, GUTHRIE, *J. phys. Chem.* **31**, 67). Thermische Analyse des binären Systems mit l-Borneol: R., S. Anormales Verhalten bei der Mol.-Gew.-Bestimmung in Campher: SSADIKOW, MICHAILOW, Ж. **56**, 112; *C.* **1926** I, 815. $[\alpha]_{546}^{20}$: +42,1° (Alkohol; p = 15) (MITCHELL, *Soc.* **127**, 208); $[\alpha]_D^{16}$: +37,1° (Toluol; c = 8) (R., S., *Soc.* **1926**, 2774). Rotationsdispersion in Benzol bei 20°: LOWRY, CUTTER, *Soc.* **127**, 614.

Eigenschaften von l-Borneol: F: 207,2° (ROSS, SOMERVILLE, *Soc.* **1926**, 2773). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 9503,6 cal/g (KEFFLER, GUTHRIE, *J. phys. Chem.* **31**, 67). Thermische Analyse des binären Systems mit d-Borneol: R., S. $[\alpha]_D^{16,6}$: —37,5° (Toluol; c = 8) (R., S.); $[\alpha]_D^{20}$: —37,1° (Alkohol, c = 5), —41,3° (Schwefelkohlenstoff; c = 5) (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1481); $[\alpha]_{546}^{17}$: —42,8° (Benzol; c = 5) (PATTERSON, MCALPINE, *Soc.* **1928**, 2470); $[\alpha]_{546}^{20}$: —42,2° (Alkohol; p = 15) (MITCHELL, *Soc.* **127**, 208). Rotationsdispersion in verschiedenen Lösungsmitteln zwischen 15° und 23°: PEIGNIER, *Bl.* [4] **39**, 1236.

Eigenschaften von Borneol von unbekanntem optischem Verhalten. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 481; *Ph. Ch.* **102**, 329. Kp_{760}: 213,4° (LECAT, *R.* **47**, 16; *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 155). Läßt sich aus übersättigtem Dampf unterhalb des Schmelzpunktes als Flüssigkeit abscheiden (TANZOW, CHODALJEWITSCH, Ж. **59**, 633; *C.* **1928** I, 1007). 1000 cm³ Wasser lösen bei 15° 0,693 g, bei 25° 0,740 g (MITCHELL, *Soc.* **1926**, 1336; vgl. a. SCHIZAKA, *Ar. Pth.* **75** [1914], 220; RHODE, *Bio. Z.* **130**, 488). Löslichkeit in Alkohol: PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* **43**, 1755. Binäre azeotrope Gemische, die Borneol enthalten, s. in der folgenden Tabelle. Dichte und Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22°: ZAHN, *R.* **45**, 786.

Borneol enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Borneol in Gew.-%	Komponente	Kp_{760} °	Borneol in Gew.-%
1.4-Dibrom-benzol [3])	213,3	ca. 82	2-Nitro-phenol [6]) .	211,9	ca. 60
Benzylidenchlorid [5])	205,0	ca. 15	p-Kresol [2])	213,6	ca. 90
2-Nitro-toluol [4]) . .	212,4	76	Benzylalkohol [2]) .	204,98	14,2
Naphthalin [1]) . . .	213,0	65	Benzylacetat [2]) . .	212,8	64
Glykol [2])	189,25	45,8	Acetamid [1]) . . .	205,55	73
4-Chlor-phenol [2]) . .	222,5	47,5	Propionamid [1]) . .	209,0	ca. 75

[1]) LECAT, *R.* **47**, 16, 17. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** [1926], 288, 290, 292. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I, [1927], 155. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 17. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I 121. — [6]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 111.

Hemmende Wirkung von Borneol auf die Oxydation von Seifen: O. M. SMITH, WOOD, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 692.

Chemisches Verhalten.

Über teilweise Spaltung von dl-Borneol in die optischen Antipoden s. S. 83 und S. 87 bei dl-Borneol-phosphorsäure.

Borneol gibt bei der Destillation mit japanischer saurer Erde bei 210—220° (ONO, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 251; *C.* **1927** I, 1004) oder beim Erhitzen mit Frankonit bis zum Sieden (Chem. Fabr. SCHERING, FREUND, D.R.P. 451535; *C.* **1928** I, 411; *Frdl.* **16**, 716) Campher. Zum Verhalten beim Kochen mit Fullererde vgl. a. VENABLE, *Am. Soc.* **45**, 733. Beim Überleiten von d-Borneol über nach verschiedenen Methoden reduziertes Kupfer bei 200—300°

(MASUMOTO, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 220; *C.* **1926** I, 1643; HARA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 417; *C.* **1926** II, 2658) oder über mit Kupfer-Magnesium-Legierung und kolloidaler Kieselsäure imprägnierten und im Wasserstoff-Strom auf 200° erhitzten Bimsstein bei 200° (BASF, D. R. P. 408811; *C.* **1925** I, 1803; *Frdl.* **14**, 52) entsteht d-Campher; beim Leiten über Kupfer, das Spuren von basischem Kupfersulfat enthält, bildet sich bei 330° Camphen (HARA). Campher bildet sich auch bei mehrtägiger Belichtung einer äther. Lösung von Borneol in Gegenwart von Eisenchlorid (PUXEDDU, *G.* **59**, 66), beim Erhitzen von Borneol mit äquimolekularen Mengen Chinolin und 1.3-Dinitro-benzol und überschüssigem Kupfer(II)-oxyd auf 220—225° (ZETZSCHE, ZALA, *Helv.* **9**, 289) und bei der Ozonisation in Tetrachlorkohlenstoff, Hexan oder Essigsäure bei tiefer Temperatur, neben mit steigender Temperatur zunehmenden Mengen Camphersäure (BRINER, EGGER, PAILLARD, *Helv.* **7**, 1020). Über Einw. von ultraviolettem Licht und Röntgenstrahlen in Gegenwart von Sauerstoff vgl. HAMANO, *Bio. Z.* **163**, 441; **169**, 432. Verhalten beim Kochen mit konstant siedender wäßriger Salzsäure: NORRIS, MULLIKEN, *Am. Soc.* **42**, 2098. Einw. von $NaHSO_4$ auf Borneol in äther. Lösung: DUNNICLIFF, SINGH, *J. indian chem. Soc.* **3**, 96; *C.* **1926** II, 1647. Über die Reaktion der Natriumverbindung mit Soda und Chloroform vgl. FERNÁNDEZ, *An. Soc. españ.* **26**, 37; *C.* **1928** I, 2502.

Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 744. Bei längerer Belichtung einer Lösung von Borneol in Aceton erhält man 2-[α-Oxy-isopropyl]-camphanol-(2) (SCAGLIARINI, SALADINI, *G.* **53**, 139). Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäure für sich bei 100° oder in Gegenwart von Schwefelsäure bei 15° und 39° und mit n-Valeriansäure bei 100° und 133—134°: VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] **39**, 933. Borneol gibt mit der äquimolekularen Menge wasserfreier Blausäure in Petroläther bei der Einw. von Chlorwasserstoff Formimino-bornyläther-hydrochlorid; reagiert analog mit Acetonitril in Äther unter Bildung von Acetimino-bornyläther-hydrochlorid (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2395). Reaktionsgeschwindigkeit eines äquimolekularen Gemisches aus Borneol und Isoborneol mit Äthylmagnesiumbromid in Äther: V., P. Bei der Umsetzung von dl-Borneol mit Acetobromglucose in absol. Äther in Gegenwart von Silbercarbonat entsteht ein Borneol-β-glucopyranosid-tetraacetat, das etwas mehr d-Borneolderivat als l-Borneolderivat enthält und durch fraktionierte Krystallisation aus 50%igem Alkohol und nachfolgende Verseifung in schwach aktive Borneole getrennt werden kann; bei Anwendung von überschüssigem Borneol wird vorzugsweise d-Borneol umgesetzt (NEUBERG, JACOBSOHN, WAGNER, *Fermentf.* **10**, 504, 506; *C.* **1929** II, 2050).

Physiologisches Verhalten; Analytisches.

Wird im Organismus des Menschen oder Hundes zum Teil abgebaut, zum Teil als Borneol-d-glucuronsäure im Harn ausgeschieden (QUICK, *J. biol. Chem.* **74**, 333; **80**, 538). Einfluß auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **146**, 391. Toxische Wirkung der Dämpfe auf höhere Pflanzen: NĚMEC, STRAŇÁK, *Bio. Z.* **104**, 202. Über physiologisches Verhalten des Borneols vgl. a. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1309.

Borneol gibt mit Antimonpentachlorid in Chloroform je nach der Konzentration eine hellviolette bis rotviolette Färbung, die am Licht in Blauviolett oder Blau übergeht, oder einen Niederschlag der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O + SbCl_5$ (STEINLE, KAHLENBERG, *J. biol. Chem.* **67**, 455, 464). Farbreaktionen mit Aldehyden und Saccharose in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68**, 579; *C.* **1927** II, 2522; **1928** I, 1587. Die Bestimmung von Borneol neben Isoborneol durch Oxydation mit konz. Salpetersäure zu Campher darf nicht in Gegenwart von Stickstoffdioxyd erfolgen, da dann auch Isoborneol oxydiert wird (IKEDA, FUJITA, *Bl. phys. chem. Res. Tokyo* **1**, 24; *C.* **1928** II, 43). Bestimmung von Borneol durch Acetylierung: MARTIN, *J. Pharm. Chim.* [7] **23**, 169; *C.* **1921** IV, 6.

Derivate des d-Borneols.

Essigsäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 78; E I 49). *V.* Im äther. Öl der Blätter und Zweigspitzen des Kauribaums (Agathis australis) (HOSKING, *R.* **47**, 580). Im äther. Öl der Blätter von Chamaecyparis pisifera Endl. und Chamaecyparis obtusa Endl. (UCHIDA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 158 B, 159 B; *C.* **1928** II, 1577). Findet sich in den Blütenköpfen von Perovskia atriplicifolia Benth. (RAO, *J. indian chem. Soc.* **3**, 145; *C.* **1926** II, 1698). — *Darst.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 50 g d-Borneol mit 40 g Acetanhydrid am Rückflußkühler auf 145° (BREDT, GOEB, *J. pr.* [2] **101**, 283). — Kp_{10}: 99—100° (B., G.). Einfluß des Lösungsmittels auf die Rotationsdispersion: MOESVELD, *Versl. Akad. Amsterdam* **37**, 829; *Pr. Akad. Amsterdam* **32**, 350; *C.* **1929** I, 1193; II, 386. — Liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure bei 140° rechtsdrehenden 6-Acetoxy-epicampher (B., G.). — Keimtötende Wirkung: PENFOLD, GRANT, *J. Pr. roy. Soc. N. S. Wales* **58**, 121; *C.* **1926** I, 3634.

Chloressigsäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-chloracetat $C_{12}H_{19}O_2Cl = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (H 79). Bei der Oxydation mit Chromessigsäure entsteht 6-Chloracetoxy-epicampher (Syst. Nr. 740) (MURAYAMA, OTSUKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 9; *C.* **1927** II, 250).

Trichloressigsäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-trichloracetat $C_{12}H_{17}O_2Cl_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Aus d-Borneol beim Erwärmen mit Trichloressigsäure und etwas konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MURAYAMA, OTSUKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 9; japan. Tl., S. 26; *C.* **1927** II, 250). — Gibt bei der Oxydation mit Chromessigsäure 6-Trichloracetoxy-epicampher (Syst. Nr. 740).

Jodessigsäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-jodacetat $C_{12}H_{19}O_2I = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2I$. *B.* Aus Chloressigsäure-d-bornylester und Kaliumjodid (KOMATSU, FUJI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto Univ.* [A] **6** [1922/23], 59). — Kp_{3-5}: 130—140°. $[\alpha]_D^{17}$: +34,6° (Alkohol).

Isovaleriansäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-isovalerianat, Bornyval $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 79). *B.* Aus d-Borneol beim Erhitzen mit Isovaleriansäure auf 140° (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] **39**, 936). — Kp_{26}: 151—152° (V., P.). D^{15}: 0,9535 (RECLAIRE, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **10**, 191; *C.* **1924** II, 2616); D_4^{19}: 0,9486 (V., P.). n_D^{19}: 1,4605 (V., P.). $[\alpha]_{578}$: +36,7° (Alkohol; c = 5) (V., P.). Rotationsdispersion der reinen Substanz bei 25° und der Lösungen in Alkohol, Benzol und Eisessig bei 24° und 25°: P., *Bl.* [4] **39**, 1241. — Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Natronlauge bei 39°: V., P.; bei Siedetemperatur: R. — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1313.

Pelargonsäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-pelargonat $C_{19}H_{34}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *V.* Im äther. Öl der Blätter von Chamaecyparis obtusa Endl. (UCHIDA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 160 B; *C.* **1928** II, 1577).

Bernsteinsäure-mono-d-bornylester, Mono-d-bornyl-succinat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 79). *B.* Beim Erhitzen von d-Borneol mit Bernsteinsäureanhydrid (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] **39**, 937). — Krystalle (aus Petroläther). F: 61—62° (V., P.). $[\alpha]_{578}$: +35,7° (Alkohol; c = 5) (V., P.). Rotationsdispersion der Lösungen in Alkohol, Benzol und Eisessig zwischen 20° und 25°: PEIGNIER, *Bl.* [4] **39**, 1240. — Geschwindigkeit der Verseifung mit wäßr. Natronlauge bei 16°: V., P.

Kohlensäure-di-d-bornylester, Di-[d-bornyl]-carbonat $C_{21}H_{34}O_3 = (C_{10}H_{17}\cdot O)_2CO$ (H 80). *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf die Natriumverbindung des d-Camphers (STAUDINGER, SCHOTZ, *B.* **53**, 1122 Anm.). — F: 216—217°.

Thiocarbamidsäure-O-d-bornylester, „[d-Bornyl]-xanthogenamid" $C_{11}H_{19}ONS = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$ (H 80). *B.* Man setzt d-Borneol-natrium in Xylol mit Schwefelkohlenstoff um, schüttelt das Reaktionsgemisch mit einer wäßr. Lösung von chloressigsaurem Natrium aus und versetzt die wäßr. Lösung mit Ammoniak (HOLMBERG, ROSÉN, *Svensk. kem. Tidskr.* **36**, 208; *C.* **1925** I, 1183). — F: 127—128,5°.

S-[d-Bornyloxy-thioformyl]-thioglykolsäure-amid, [d-Bornyl]-xanthogenacetamid $C_{13}H_{21}O_2NS_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man setzt d-Borneol-natrium in Xylol mit Schwefelkohlenstoff um und behandelt das entstandene d-bornylxanthogensaure Natrium mit Chloracetamid in Alkohol (HOLMBERG, ROSÉN, *Svensk kem. Tidskr.* **36**, 208; *C.* **1925** I, 1183). — Optisch nicht ganz rein. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 88—89°. $[\alpha]_D$: +22,0° (Alkohol; p = 6).

[d-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure]-di-d-bornylester $C_{26}H_{42}O_6 = [C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung von d-Dimethoxy-bernsteinsäure-methylester und d-Borneol anfangs bei Zimmertemperatur, schließlich bei 100° (PATTERSON, FULTON, SEMPLE, *Soc.* **1926**, 3225, 3228). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +128,1° (Benzol). Rotationsdispersion von Lösungen in Chloroform, Äthylenbromid, Benzol, Alkohol und Pyridin bei verschiedenen Temperaturen: P., F., S.

[l-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure]-di-d-bornylester $C_{26}H_{42}O_6 = [C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung von l-Dimethoxy-bernsteinsäure-methylester und d-Borneol anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 100° (PATTERSON, FULTON, SEMPLE, *Soc.* **1926**, 3225). — Krystalle (aus 75%igem Alkohol). F: 70°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —35,3° (Alkohol; c = 5). Rotationsdispersion von Lösungen in Chloroform, Äthylenbromid, Benzol, Alkohol und Pyridin bei verschiedenen Temperaturen: P., F., S.

Di-d-bornylester der meso-Dimethoxy-bernsteinsäure $C_{26}H_{42}O_6 = [C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von meso-Dimethoxy-bernsteinsäure und d-Borneol anfangs bei Zimmertemperatur, schließlich bei 100° (PATTERSON, FULTON, SEMPLE, *Soc.* **1926**, 3225). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Alkohol. $[\alpha]_{546,1}^{19,5}$: +44,8°

(Alkohol; c = 0,9). Rotationsdispersion von Lösungen in Chloroform, Äthylenbromid, Benzol, Alkohol und Pyridin bei verschiedenen Temperaturen: P., F., S.

Brenztraubensäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-pyruvat $C_{13}H_{20}O_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$ (H 81). *B.* Aus d-Borneol und Brenztraubensäure (McKenzie, Mitchell, *Bio. Z.* **208**, 478). — $[\alpha]_{546,1}^{25}$: +49° (Benzol; c = 3), +43° (Methanol; c = 3). $[\alpha]_{546,1}^{25}$: +51° (Anfangswert) → +47° (Endwert nach 24 Stunden; Alkohol; c = 3).

Schwefelsäure-mono-d-bornylester, Mono-d-bornyl-sulfat, [d-Bornyl]-schwefelsäure $C_{10}H_{18}O_4S = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot SO_3H$ (H 81). Schwer spaltbar durch Säuren (Neuberg, Wagner, *Bio. Z.* **161**, 503). Das Kaliumsalz wird durch Sulfatase aus Aspergillus oryzae nicht angegriffen.

Phosphorsäure-mono-d-bornylester, Mono-d-bornyl-phosphat, [d-Borneol]-phosphorsäure $C_{10}H_{19}O_4P = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot PO_3H_2$. *B.* Analog dl-Borneol-phosphorsäure. — F: 154—155°; $[\alpha]_D$: +23,3° (Alkohol; p = 5) (Neuberg, Wagner, Jacobsohn, *Bio. Z.* **188**, 232). Gleicht in den übrigen Eigenschaften der dl-Borneol-phosphorsäure.

Derivate des l-Borneols.

Ameisensäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$ (H 82). Kp_{14}: 94° (Kenyon, Priston, *Soc.* **127**, 1479, 1486). D_4^{20}: 1,0100. $n_{670,8}^{20}$: 1,4661; n_D^{20}: 1,4689; $n_{579,0}^{20}$: 1,4693; $n_{435,8}^{20}$: 1,4795. $[\alpha]_D^{20}$: —48,6° (unverdünnt), —46,8° (Alkohol; c = 5), —43,2° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz und der Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

Essigsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 82; E I 49). *B.* Aus l-β-Pinen beim Erwärmen mit 2 Mol Eisessig unter Feuchtigkeitsausschluß in Gegenwart von Borsäure-Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (Austerweil, *Bl.* [4] **39**, 697). — Kp_{14}: 103° (Kenyon, Priston, *Soc.* **127**, 1479, 1486). D_4^{20}: 0,9920 (K., P.). $n_{670,8}^{20}$: 1,4607; n_D^{20}: 1,4634; $n_{579,0}^{20}$: 1,4640; $n_{546,1}^{20}$: 1,4710; $n_{435,8}^{20}$: 1,4740 (K., P.). $[\alpha]_D^{20}$: —42,7° (unverdünnt), —46,3° (Alkohol; c = 5), —39,8° (Schwefelkohlenstoff; c = 5) (K., P.). Rotationsdispersion der reinen Substanz und der Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P. — Einfluß des Druckes auf die Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei verschiedenen Temperaturen: Moesveld, de Meester, *Ph. Ch.* [A] **138**, 196.

Bromessigsäure-[l-bornylester], [l-Bornyl]-bromacetat $C_{12}H_{19}O_2Br = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Br$ (H 82). Verbindung mit Hexamethylentetramin s. bei diesem, Syst. Nr. **4013**.

Jodessigsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-jodacetat $C_{12}H_{19}O_2I = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2I$. *B.* Aus Chloressigsäure-l-bornylester beim Erwärmen mit Kaliumjodid in Alkohol (Wedekind, *A.* **442**, 128).

Propionsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-propionat $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$ (H 82). Kp_{12}: 114° (Kenyon, Priston, *Soc.* **127**, 1479, 1486). D_4^{20}: 0,9768. $n_{670,8}^{20}$: 1,4583; n_D^{20}: 1,4612; $n_{579,0}^{20}$: 1,4617; $n_{546,1}^{20}$: 1,4632; $n_{435,8}^{20}$: 1,4715. $[\alpha]_D^{20}$: —40,0° (unverdünnt), —42,2° (Alkohol; c = 5), —35,7° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz und der Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

Buttersäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-butyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 83). Kp_{15}: 125° (Kenyon, Priston, *Soc.* **127**, 1479, 1486). D_4^{20}: 0,9674 (K., P.). $n_{670,8}^{20}$: 1,4584; n_D^{20}: 1,4613; $n_{579,0}^{20}$: 1,4618; $n_{546,1}^{20}$: 1,4633; $n_{435,8}^{20}$: 1,4716. $[\alpha]_D^{20}$: —37,4° (unverdünnt), —39,5° (Alkohol; c = 5), —31,7° (Schwefelkohlenstoff; c = 5) (K., P.). Rotationsdispersion der reinen Substanz und der Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge: Kjelsberg, Müller, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **14**, 236; *Riechstoffind.* **3**, 120; *C.* **1928** II, 338, 1317. — Geruchseigenschaften und Verwendung in der Parfümerie: M., *Parfümeur Augsb.* **2**, 43; *C.* **1928** I, 3005; Kj., M.

Isobuttersäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-isobutyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ (H 83). Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge: Kjelsberg, Müller, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **14**, 236; *Riechstoffind.* **3**, 120; *C.* **1928** II, 338, 1317. Geruchseigenschaften und Verwendung in der Parfümerie: M., *Parfümeur Augsb.* **2**, 43; *C.* **1928** I, 3005; Kj., M.

n-Valeriansäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-n-valerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$ (H 83). Kp_{12}: 136° (Kenyon, Priston, *Soc.* **127**, 1479, 1486). D_4^{20}: 0,9574. $n_{670,8}^{20}$: 1,4586; n_D^{20}: 1,4615; $n_{579,0}^{20}$: 1,4620; $n_{546,1}^{20}$: 1,4635; $n_{435,8}^{20}$: 1,4718. $[\alpha]_D^{20}$: —35,9° (unverdünnt), —35,5° (Alkohol; c = 5), —31,7° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz und der Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[d-Weinsäure]-l-bornylester, Mono-l-bornyl-d-tartrat $C_{14}H_{22}O_6 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Di-l-bornyl-d-tartrat beim Behandeln mit der berechneten Menge in wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder aus Mono-l-bornyl-dl-tartrat durch fraktionierte

Krystallisation (WREN, WILLIAMS, MYDDLETON, *Soc.* **117**, 193). In geringer Menge beim Erwärmen von d-Weinsäure und l-Borneol im Chlorwasserstoff-Strom auf 120° (W., W., M.). — Blättchen (aus Chloroform oder Toluol). F: 158—158,5°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther und Aceton, schwer in heißem Wasser, Chloroform und Toluol, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. $[\alpha]_D^{14,5}$: —5,7° (Alkohol; c = 2); $[\alpha]_D^{18}$: —6,5° (Alkohol; c = 8); $[\alpha]_D^{16}$: —1,3° (Aceton; c = 2). — $KC_{14}H_{21}O_6+2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $NaC_{14}H_{21}O_6+2H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

[d-Weinsäure]-di-l-bornylester, Di-l-bornyl-d-tartrat $C_{24}H_{38}O_6 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus d-Weinsäure und l-Borneol beim Erhitzen auf 120° im Chlorwasserstoff-Strom neben Mono-l-bornyl-d-tartrat (WREN, WILLIAMS, MYDDLETON, *Soc.* **117**, 193). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132,5—133,5°. $[\alpha]_D^{15,5}$: —5,2° (Chloroform; c = 2), $[\alpha]_D^{16}$: —5,7° (Aceton; c = 2), $[\alpha]_D^{16}$: +3,5° (Benzol; c = 2). Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform, Aceton, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, schwerer in kaltem Alkohol und Petroläther.

[l-Weinsäure]-l-bornylester, Mono-l-bornyl-l-tartrat $C_{14}H_{22}O_6 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Di-l-bornyl-l-tartrat und der berechneten Menge wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder in geringer Menge aus Kalium-l-tartrat und l-Borneol beim Erwärmen im Chlorwasserstoff-Strom auf 120° (WREN, WILLIAMS, MYDDLETON, *Soc.* **117**, 195). — Blättchen (aus Benzol). F: 130,5—131°. $[\alpha]_D^{18}$: —51,7° (Alkohol; c = 3). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton und heißem Wasser, löslich in siedendem Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in siedendem Petroläther.

[l-Weinsäure]-di-l-bornylester, Di-l-bornyl-l-tartrat $C_{24}H_{38}O_6 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Kalium-l-tartrat und l-Borneol beim Erwärmen im Chlorwasserstoff-Strom auf 120°, neben wenig Mono-l-bornyl-l-tartrat (WREN, WILLIAMS, MYDDLETON, *Soc.* **117**, 194). — Krystalle (aus Petroläther). F: 118—118,5°. $[\alpha]_D^{16}$: —71,4° (Chloroform; c = 2,5), $[\alpha]_D^{14,5}$: —77,6° (Benzol; c = 2), $[\alpha]_D^{11,5}$: —71,3° (Aceton; c = 2,5). Leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Toluol und Aceton, schwerer in kaltem Alkohol.

[dl-Weinsäure]-l-bornylester, Mono-l-bornyl-dl-tartrat $C_{14}H_{22}O_6 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Mono-l-bornyl-d-tartrat und Mono-l-bornyl-l-tartrat in Aceton (WREN, WILLIAMS, MYDDLETON, *Soc.* **117**, 196). — $[\alpha]_D^{11,2}$: —28,2° (Alkohol; c = 3). — Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation aus Chloroform in die optischen Komponenten spalten.

Di-l-bornylester der meso-Dimethoxy-bernsteinsäure $C_{26}H_{42}O_6 = [C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in meso-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-methylester und l-Borneol anfangs bei Zimmertemperatur, schließlich bei 100° (PATTERSON, FULTON, SEMPLE, *Soc.* **1926**, 3228). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 105°. F: 113—114°. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —39,0° (Benzol; c = 5).

Brenztraubensäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-pyruvat $C_{13}H_{20}O_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$ (H 85). $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —49° (Benzol; c = 3), —43° (Methanol; c = 3); $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —55° (Anfangswert) → —47° (Endwert nach 24 Stdn.; Alkohol; c = 3) (MCKENZIE, MITCHELL, *Bio. Z.* **208**, 477).

Acetessigsäure-l-bornylester $C_{14}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acetessigester mit l-Borneol auf 140—150° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 886). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{11}: 150—153°. $[\alpha]_D^{18}$: —34,2° (Alkohol; c = 3). — **Kupfersalz.** Blaßgrüne, mikrokrystalline Nadeln. F: ca. 212° (Zers.).

Schwefelsäure-mono-l-bornylester, Mono-l-bornyl-sulfat, [l-Bornyl]-schwefelsäure $C_{10}H_{18}O_4S = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot SO_3H$ (H 85). Schwer spaltbar durch Säuren (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* **161**, 503). Das Kaliumsalz wird durch Sulfatase aus Aspergillus oryzae nicht angegriffen.

Phosphorsäure-mono-l-bornylester, Mono-l-bornyl-phosphat, [l-Borneol]-phosphorsäure $C_{10}H_{19}O_4P = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot PO_3H_2$. *B.* Analog dl-Borneol-phosphorsäure. — F: 156°; $[\alpha]_D$: —22,6° (Alkohol; p = 5), —22,4° (Benzol; p = 5) (NEUBERG, WAGNER, JACOBSOHN, *Bio. Z.* **188**, 232). Gleicht in den übrigen Eigenschaften der dl-Borneol-phosphorsäure. — $BaC_{10}H_{17}O_4P$.

Derivate des dl-Borneols.

Essigsäure-dl-bornylester, dl-Bornyl-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 85). *V.* Im äther. Öl von Pinus halepensis Mill (DUPONT, *C. r.* **174**, 398; *A. ch.* [10] **1**, 215). — Wird durch Chromsäure in Eisessig + Acetanhydrid bei Zimmertemperatur zu inakt. 6-Acetoxy-epicampher oxydiert (BREDT, PINTEN, *J. pr.* [2] **119**, 104).

Thiocarbamidsäure-O-dl-bornylester, „dl-Bornyl-xanthogenamid" $C_{11}H_{19}ONS = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$ (H 86). *B.* Man setzt dl-Borneol-natrium in Xylol mit Schwefelkohlenstoff um, schüttelt das Reaktionsgemisch mit einer wäßr. Lösung von chloressigsaurem Natrium

aus und versetzt die wäßr. Lösung mit Ammoniak (HOLMBERG, ROSÉN, *Svensk kem. Tidskr.* **36**, 208; *C.* **1925** I, 1183; vgl. a. H., SUNESSON, *Svensk kem. Tidskr.* **35**, 226; *C.* **1924** I, 1774). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 135—136° (H., R.). — Liefert beim Erwärmen mit Bromessigsäure Bornylbromid, S-Aminoformyl-thioglykolsäure und andere Produkte (H., S.).

Methylthiocarbamidsäure-O-dl-bornylester, „dl-Bornyl-xanthogenmethylamid" $C_{12}H_{21}ONS = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Man setzt dl-Borneol-natrium in Xylol mit Schwefelkohlenstoff um, schüttelt das Reaktionsgemisch mit einer wäßr. Lösung von chloressigsaurem Natrium aus und versetzt die wäßr. Lösung mit Methylamin (HOLMBERG, ROSÉN, *Svensk kem. Tidskr.* **36**, 209; *C.* **1925** I, 1183). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 78—79°.

Dimethylthiocarbamidsäure-O-dl-bornylester, „dl-Bornyl-xanthogendimethylamid" $C_{13}H_{23}ONS = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man setzt dl-Borneol-natrium in Xylol mit Schwefelkohlenstoff um, schüttelt das Reaktionsgemisch mit einer wäßr. Lösung von chloressigsaurem Natrium aus und versetzt die wäßr. Lösung mit Dimethylamin (HOLMBERG, ROSÉN, *Svensk kem. Tidskr.* **36**, 209; *C.* **1925** I, 1183). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 111,5—112,5°.

Äthylthiocarbamidsäure-O-dl-bornylester, „dl-Bornyl-xanthogenäthylamid" $C_{13}H_{23}ONS = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt dl-Borneol-natrium in Xylol mit Schwefelkohlenstoff um, schüttelt das Reaktionsgemisch mit einer wäßr. Lösung von chloressigsaurem Natrium aus und versetzt die wäßr. Lösung mit Äthylamin (HOLMBERG, ROSÉN, *Svensk kem. Tidskr.* **36**, 210; *C.* **1925** I, 1183). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 66—67°.

Diäthylthiocarbamidsäure-O-dl-bornylester, „dl-Bornyl-xanthogendiäthylamid" $C_{15}H_{27}ONS = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Man setzt dl-Borneol-natrium in Xylol mit Schwefelkohlenstoff um, schüttelt das Reaktionsgemisch mit einer wäßr. Lösung von chloressigsaurem Natrium aus und versetzt die wäßr. Lösung mit Diäthylamin (HOLMBERG, ROSÉN, *Svensk kem. Tidskr.* **36**, 210; *C.* **1925** I, 1183). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 34—35°.

Dithiokohlensäure-O-dl-bornylester, dl-Bornyl-xanthogenat, dl-Bornylxanthogensäure $C_{11}H_{18}OS_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS_2H$. — $NaC_{11}H_{17}OS_2$. Gelbe Krystalle (aus Wasser) (DUBSKY, *J. pr.* [2] **103**, 121). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther. — $Ni(C_{11}H_{17}OS_2)_2$. Braune Krystalle (aus Essigester). Löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Schwefelkohlenstoff. — $Co(C_{11}H_{17}OS_2)_3$. Krystalle (aus Benzol). Löslich in Pyridin.

S-[dl-Bornyloxy-thioformyl]-thioglykolsäure-amid, dl-Bornyl-xanthogenacetamid $C_{13}H_{21}O_2NS_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man setzt dl-Borneol-natrium in Xylol mit Schwefelkohlenstoff um und behandelt das entstandene dl-bornyl-xanthogensaure Natrium mit Chloracetamid in Alkohol (HOLMBERG, ROSÉN, *Svensk. kem. Tidskr.* **36**, 207; *C.* **1925** I, 1183). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87—88°.

Phosphorsäure-mono-dl-bornylester, Mono-dl-bornyl-phosphat, dl-Borneolphosphorsäure $C_{10}H_{19}O_4P = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot PO_3H_2$. *B.* Durch Eintragen von in wenig Pyridin gelöstem dl-Borneol in eine eiskalte Lösung von Phosphoroxychlorid in Pyridin (NEUBERG, WAGNER, JACOBSOHN, *Bio. Z.* **188**, 230). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 155—156°. Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Petroläther und in Wasser. Wird aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Mineralsäuren sowie durch Trichloressigsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure, aber nicht durch Essigsäure, gefällt. — Fällungsreaktionen mit Metallsalzen und mit Hydrazin-hydrochlorid: N., W., J., *Bio. Z.* **188**, 231. — Bei der Einw. von Takaphosphatase wird die l-Borneolphosphorsäure rascher hydrolysiert (N., W., J., *Bio. Z.* **188**, 229, 234); tierische Phosphatase zeigt die gleiche Wirkung (GUALDI, *Bio. Z.* **205**, 322). — Dikaliumsalz. Leicht löslich in Wasser (N., W., J., *Bio. Z.* **188**, 234). — $BaC_{10}H_{17}O_4P$ (im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei 80—100°) (N., W., J., *Bio. Z.* **188**, 233).

Borneol-Derivate, von denen es ungewiß ist, ob sie zum d-Borneol, l-Borneol oder dl-Borneol gehören.

Formimino-bornyl-äther $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH{:}NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf äquimolekulare Mengen von Borneol und wasserfreier Blausäure in Petroläther (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2395). — $C_{11}H_{19}ON + HCl$. Nadeln (aus Aceton + Äther).

Essigsäure-bornylester, Bornylacetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Kp_{760}: 227,6° (LECAT, *R.* **47**, 16; *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 69); Kp_9: 89° (v. AUWERS, *J. pr.* [2] **105**, 108). $D_4^{22,6}$: 0,9833; $n_\alpha^{22,6}$: 1,4600; $n_D^{22,6}$: 1,4623; $n_\beta^{22,6}$: 1,4683; $n_\gamma^{22,6}$: 1,4732 (v. AU.).

Binäre azeotrope Gemische, die Bornylacetat enthalten, s. in der untenstehenden Tabelle. — Wachstumshemmende Wirkung auf Bac. tuberculosis: Schöbl, *Philippine J. Sci.* **25**, 130; *C.* **1925** I, 2699. — Farbreaktionen mit Aldehyden und Saccharose in alkoh. Schwefelsäure: Ekkert, *P. C. H.* **68**, 582; *C.* **1927** II, 2522; **1928** I, 1587.

Bornylacetat enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} 0	Bornylacetat in Gew.-%	Komponente	Kp_{760} 0	Bornylacetat in Gew.-%
Wasser[4])	99,62	12,7	Glycerin[8])	226,0	90
2-Nitro-toluol[6])	221,25	27	Acetamid[1])	205,0	68
4-Nitro-toluol[7])	227,45	90	Propionamid[5])	210,5	—
4-Chlor-phenol[2])	232,7	72	Phenylessigsäure-äthylester[2])	226,7	56
Thymol[2])	235,6	40			
Glykol[6])	190,0	47			

[1]) Lecat, *R.* **47**, 16. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 289, 292. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 23. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I, 69. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I, 154. — [6]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 15, 19. — [7]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 119.

Acetimino-bornyläther $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C(:NH)\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Sättigen einer Lösung von Borneol und Acetonitril in Äther mit trockenem Chlorwasserstoff (Houben, Pfankuch, *B.* **59**, 2395). — Krystalle von widerwärtigem Geruch. F: 46°. Kp_5: 70—72°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzin; unlöslich in Wasser. Reagiert stark alkalisch. — Die äther. Lösung liefert beim Schütteln mit eisgekühlter, wäßriger Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung Acethydroximsäure-bornylester. — $C_{12}H_{21}ON + HCl$. Krystalle (aus Eisessig + Äther). F: 185° (Zers.).

Acethydroximsäure-bornylester $C_{12}H_{21}O_2N = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln einer äther. Lösung von Acetimino-bornyläther mit eisgekühlter, wäßriger Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung (Houben, Pfankuch, *B.* **59**, 2396). — Krystalle (aus Benzin). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther, schwer löslich in Benzin. Reagiert sehr schwach sauer.

Isovaleriansäure-bornylester, Bornylisovalerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_8: 117,5—118° (v. Auwers, *J. pr.* [2] **105**, 108). $D_4^{22,2}$: 0,9487. $n_\alpha^{22,2}$: 1,4578; $n_{He}^{22,2}$: 1,4600; $n_\beta^{22,2}$: 1,4659; $n_\gamma^{22,2}$: 1,4707.

Methyl-isopropyl-bromessigsäure-bornylester $C_{16}H_{27}O_2Br = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CBr(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-α-methyl-isovaleriansäurebromid und Borneol in trockenem Chloroform auf dem Wasserbad (Weil, Langiertowna, Kassur, *Roczniki Chem.* **9**, 467; *C.* **1929** II, 1912). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 170°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Zersetzt sich an der Luft.

Äthyl-isopropyl-bromessigsäure-bornylester $C_{17}H_{29}O_2Br = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthyl-isopropyl-bromessigsäurebromid und Borneol ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (Weil, Langiertowna, Kassur, *Roczniki Chem.* **9**, 468; *C.* **1929** II, 1912). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 178°. — Wird an der Luft und im Licht dunkel.

H_2C—$C(CH_2Cl)$—$CH\cdot OH$
| $C(CH_3)_2$ |
H_2C—CH——CH_2

1¹-Chlor-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 10-Chlor-camphanol-(2), Chlorborneol, „Bornylenchlorhydrin" $C_{10}H_{17}OCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Bornylen in Petroläther mit wäßriger unterchloriger Säure (Henderson, Mair, *Soc.* **123**, 1157). — Borneolähnlich riechende Krystalle (aus Methanol). F: 99—101°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 1¹-Chlor-d-campher. Geht beim Kochen mit Zinkstaub und Methanol in Borneol über. Beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge oder mit feuchtem Silberoxyd in Äther erhält man in geringer Menge ein Oxyborneol, dessen Bis-4-nitro-benzoat $C_{24}H_{24}O_8N_2$ bei 103—105° schmilzt.

H_2C—$C(CH_3)$—$CH\cdot OH$
| $C(CH_3)_2$ |
H_2C—CH——CH_2

b) ***Isoborneol*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel (H 86; E I 51). Zur Konfiguration vgl. die Einleitung bei Borneol, S. 80. — *B.* dl-Isoborneol entsteht beim Erhitzen von inakt. Bornylchlorid mit Nickelcarbonat auf 165—175°, Behandeln des Gemischs flüssiger Kohlenwasserstoffe mit Eisessig in Gegenwart von etwas Schwefelsäure und nachfolgenden Verseifen der Acetate mit alkoh. Kalilauge (Wanin, Tschernojarowa, Ж. **61**, 2281; *C.* **1930** I, 3780).

Bei der Einw. von Sauerstoff auf die Magnesiumverbindung von Bornylchlorid in Äther erhält man in der Kälte ungefähr gleiche Teile Borneol und Isoborneol; bei zunehmender Reaktionstemperatur oder bei nachträglichem Erwärmen des Oxydationsgemisches nimmt die Ausbeute an Isoborneol ab (VAVON, BERTON, *C. r.* **175**, 369; *Bl.* [4] **33**, 220, 226; vgl. V., PEIGNIER, *C. r.* **181**, 183; *Bl.* [4] **39**, 925). Neben Borneol beim Erhitzen von Pinen oder Terpentinöl mit Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden und Borsäureanhydrid oder mit Boressigsäureanhydrid und Eisessig und nachfolgenden Verseifen (L. SCHMIDT, D. R. P. 401870, 406768; *C.* **1925** I, 1809; *Frdl.* **14**, 501, 502). Neben Bornyl- und Fenchylestern entstehen Ester des rechtsdrehendem Isoborneols aus l-α-Pinen, Ester des linksdrehenden Isoborneols aus d-α-Pinen bei längerem Erhitzen mit Tetrachlorphthalsäure auf 100° (HALLER, *C. r.* **178**, 1934) oder mit Benzoesäure auf 150° oder bei vorsichtiger Behandlung mit Trichloressigsäure (DELÉPINE, *C. r.* **178**, 2088; *Bl.* [4] **35**, 1467, 1475). Zur Bildung von Isoborneol aus α-Pinen durch Einw. von Pikrinsäure oder Styphninsäure vgl. a. MURAYAMA, OTSUKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 513, 1; *C.* **1925** I, 841. Zusammenfassung in- und ausländischer Patentliteratur über die Darstellung von Isoborneol aus Pinen oder Terpentinöl: ULLRICH, *Metallbörse* **18**, 1069; *C.* **1928** II, 240. — Isoborneol entsteht neben Borneol in je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Mengen beim Erhitzen von l-β-Pinen mit Benzoesäure und nachfolgenden Verseifen (DELÉPINE, *C. r.* **178**, 2088; *Bl.* [4] **35**, 1472; AUSTERWEIL, *Bl.* [4] **41**, 1509; D. R. P. 468299; *C.* **1929** I, 1271; *Frdl.* **16**, 571). Über Bildung von Isoborneol beim Kochen von 2-Chlor-p-cymol-sulfonsäure-(5)-bornylester mit wäßr. Natronlauge vgl. MEERWEIN, *A.* **453**, 40. Linksdrehendes Isoborneol erhält man neben d-Borneol aus d-Campher beim Kochen mit Propylmagnesiumbromid in absol. Alkohol (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 365), bei der Hydrierung in Gegenwart von feinverteiltem Kupfer bei 120—150° unter Druck (KUBOTA, HAYASHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 15, 69; *C.* **1926** I, 2911; II, 200) oder bei der Hydrierung in Gegenwart von äußerst aktivem Platinschwarz in Eisessig (VAVON, PEIGNIER, *C. r.* **181**, 184; V., *Bl.* [4] **39**, 672; V., P., *Bl.* [4] **39**, 932). — Zur Spaltung von dl-Isoborneol in die optisch-aktiven Komponenten kann man an Stelle von Menthylamin (vgl. PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 1978; H **6**, 86) Strychnin verwenden (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1478).

Für linksdrehendes (d)-Isoborneol wird angegeben: $[\alpha]_{578}$: —35,7° (Alkohol; c = 0,05) (VAVON, PEIGNIER, *C. r.* **181**, 184; *Bl.* [4] **39**, 932); $[\alpha]_D^{20}$: —34,6° (Alkohol; c = 5), —24,0° (Schwefelkohlenstoff; c = 5) (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1481). Rotationsdispersion der Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln zwischen 15° und 23°: PEIGNIER, *Bl.* [4] **39**, 1237; bei 18,8°: LUCAS, *Ann. Physique* [10] **9**, 453; vgl. a. L., *C. r.* **181**, 45. — Isoborneol läßt sich aus übersättigtem Dampf unterhalb des Schmelzpunkts als Flüssigkeit abscheiden (TANZOW, CHODALJEWITSCH, Ж. **59**, 633; *C.* **1928** I, 1007).

Über das Verhalten von Isoborneol beim Leiten der Dämpfe über Kupfer bei verschiedenem Druck und verschiedenen Temperaturen vgl. noch IKEDA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 3; *C.* **1928** I, 50; MASUMOTO, *Mem. Coll. Sci. Eng. Kyoto* [A] **9**, 220; *C.* **1926** I, 1643. Gibt beim Ozonisieren bei tiefer Temperatur Campher, bei steigender Temperatur daneben zunehmende Mengen Camphersäure (BRINER, EGGER, PAILLARD, *Helv.* **7**, 1021). Wird durch Salpetersäure (D: 1,4) nur in Gegenwart von Stickstoffdioxyd zu Campher oxydiert (IKEDA, FUJITA, *Bl. phys. chem. Res. Tokyo* **1**, 24; *C.* **1928** II, 43). Geht beim Erhitzen mit Wasserstoff und Nickel in Cyclohexan auf 200° bei 20 Atm. Druck in Borneol über (Rhein. Kampfer-Fabr., D. R. P. 408666; *C.* **1925** I, 1809; *Frdl.* **14**, 503). Einw. von Eisenchlorid in äther. Lösung im Sonnenlicht: PUXEDDU, *G.* **59**, 67. Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 744. — Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäure für sich bei 100° oder in Gegenwart von Schwefelsäure bei 15° und 39° und mit n-Valeriansäure bei 100° und 133—134°: VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] **39**, 933. Geschwindigkeit der Reaktion eines äquimolekularen Gemisches aus Isoborneol und Borneol mit Äthylmagnesiumbromid in Äther: V., P., *Bl.* [4] **39**, 935.

Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1316. — Bestimmung neben Camphen und Camphenhydrat durch Überführung in Isobornylacetat mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat: MEERWEIN, *A.* **453**, 46.

Derivate des linksdrehenden (d)-Isoborneols.

Methyl-[d-isobornyl]-äther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH_3$. *B.*[1]) Aus (d)-Camphenhydrochlorid bei 14-tägigem Aufbewahren mit Methanol bei 30° sowie auch direkt aus Isobornylchlorid und Methanol (MEERWEIN, GÉRARD, *A.* **435**, 181, 184). Aus (d)-Camphen beim Erwärmen mit Methanol und Salzsäure (M., G.). Beim Kochen von Isoborneol mit Natrium

[1]) Aus Gründen der Zweckmäßigkeit wurden oben die Bildungsweisen der d-Verbindung und dl-Verbindung zusammengefaßt.

in Xylol und Zufügen von Methyljodid zu der abgekühlten Lösung (M., G.). Neben viel Camphenhydrat-methyläther beim Eintragen einer Lösung von 6-Chlor-p-cymol-sulfonsäure-(3)-isobornylester in Chloroform in eine Aufschlämmung von Kaliumcarbonat in absol. Methanol und nachfolgenden Zusatz von Natriummethylat-Lösung unter Kühlung (MEERWEIN, *A.* **453**, 42). — $[\alpha]_D^{18}$: —23,4° (MEERWEIN, GÉRARD, *A.* **435**, 184). — Wird beim Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure racemisiert (M., G.). Bei der Einw. von Bromwasserstoff oder Salzsäure entsteht Isobornylbromid bzw. Isobornylchlorid; das von BERTRAM, WALBAUM (*J. pr.* [2] **49** [1894], 9) mit Bromwasserstoff gewonnene Additionsprodukt konnte nicht erhalten werden (M., G.). Wird beim Erhitzen mit wasserfreiem Zinkchlorid rasch, durch Zinntetrachlorid langsam in Camphen und Methanol gespalten (M., G.). — Bestimmung neben Camphenhydrat-methyläther: M., G., *A.* **435**, 189. — Verbindung mit Ferrocyanwasserstoffsäure $3C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH_3 + H_4Fe(CN)_6$. Zersetzt sich bei 170° (M., G.).

Ameisensäure-d-isobornylester, [d-Isobornyl]-formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$ (H 88; vgl. E I 52). *B.* Aus rechtsdrehendem Camphen durch Einw. von Ameisensäure in Gegenwart von Phthalsäureanhydrid (PARISELLE, *C. r.* **180**, 1833). — Kp_{14}: 95°. D^{20}: 1,01. n_D^{15}: 1,470. Rotationsdispersion: P.

Essigsäure-d-isobornylester, [d-Isobornyl]-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 88; E I 52). *B.* Bei längerem Behandeln von rechtsdrehendem Camphen mit einer unter Kühlung hergestellten Lösung von Schwefeltrioxyd in Eisessig bei 100° unter Ausschluß von Feuchtigkeit, neben 2-Oxy-camphan-sulfonsäure-(10)-lacton (LIPP, HOLL, *B.* **62**, 501). — Kp_{17}: 112° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1480, 1486). D_4^{20}: 0,9905 (K., P.). $n_{670,8}^{20}$: 1,4606; n_D^{20}: 1,4633; $n_{579,0}^{20}$: 1,4639; $n_{546,1}^{20}$: 1,4655; $n_{435,9}^{20}$: 1,4738 (K., P.). $[\alpha]_D^{20}$: —50,2° (unverdünnt), —53,1° (Alkohol; c = 5), —46,8° (Schwefelkohlenstoff; c = 5) (K., P.). Rotationsdispersion der reinen Substanz und der Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

Buttersäure-d-isobornylester, [d-Isobornyl]-butyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 88). Kp_{14}: 125° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1486). D_4^{20}: 0,9690. $n_{670,8}^{20}$: 1,4594; n_D^{20}: 1,4619; $n_{579,0}^{20}$: 1,4628; $n_{546,1}^{20}$: 1,4643; $n_{435,9}^{20}$: 1,4727. $[\alpha]_D^{20}$: —49,3° (unverdünnt), —54,3° (Alkohol; c = 5), —45,1° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz und der Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

Isovaleriansäure-d-isobornylester, [d-Isobornyl]-isovalerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des linksdrehenden Isoborneols und Isovaleriansäureanhydrid (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] **39**, 936). — Kp_{12}: 142° bis 144° (V., P.). D_4^{18}: 0,9523; n_D^{18}: 1,462 (V., P.). $[\alpha]_{578}$: —56° (Alkohol; c = 5) (V., P.). Rotationsdispersion der reinen Substanz bei 21° und der Lösungen in Eisessig, Alkohol und Benzol bei 24°: P., *Bl.* [4] **39**, 1243. — Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Natronlauge bei 39°: V., P.

Bernsteinsäure-mono-d-isobornylester, Mono-[d-isobornyl]-succinat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Natriumverbindung des linksdrehenden Isoborneols und Bernsteinsäureanhydrid (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] **39**, 937; vgl. a. MINGUIN, *Bl.* [3] **27** [1902], 687). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 63,5—64,5° (V., P.). $[\alpha]_{578}$: —54,7° (Alkohol; c = 5) (V., P.). Rotationsdispersion der Lösungen in Eisessig, Alkohol und Benzol zwischen 20° und 24°: P., *Bl.* [4] **39**, 1242. — Geschwindigkeit der Verseifung mit wäßr. Natronlauge bei 16°: V., P.

1¹-Brom-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-trichloracetat, ω-Brom-d(?)-isobornyl-trichloracetat $C_{12}H_{16}O_2Cl_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben einer bei 101—102° schmelzenden isomeren Verbindung beim Behandeln von ω-Brom-d-camphen mit Trichloressigsäure bei 40° (LIPP, LAUSBERG, *A.* **436**, 280). — Krystalle (aus Methanol). F: 80°. Kp_{13}: 151—152°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Einw. von methylalkoholischer Kalilauge: L., L. Ist gegen 85%ige Schwefelsäure beständig. Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam und heißem wäßrigem Alkohol α-Campholenaldehyd

```
H2C—C(CH2Br)—CH·O·CO·CCl3
 |    C(CH3)2    |
H2C—CH————————CH2
```

```
HC——CH2
‖        >CH·CH2·CHO
CH3·C·C(CH3)2
```

, einen polymeren α-Campholenaldehyd und Chloroform.

Derivate des rechtsdrehenden (l)-Isoborneols.

Ameisensäure-l-isobornylester, [l-Isobornyl]-formiat $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CHO$ (H 89; vgl. E I 52). *B.* Aus linksdrehendem Camphen ($[\alpha]_D$: —79,9°) bei der Einw. von Ameisensäure in Gegenwart von Phthalsäureanhydrid (PARISELLE, *C. r.* **180**, 1833). — Kp_{15}: 94° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479, 1486). D_4^{20}: 1,0136 (K., PR.). $n_{670,8}^{20}$: 1,4678; n_D^{20}: 1,4707; $n_{579,0}^{20}$: 1,4712; $n_{546,1}^{20}$: 1,4728; $n_{435,9}^{20}$: 1,4814 (K., PR.). $[\alpha]_D^{20}$: +29,5° (unverdünnt),

+29,5° (Alkohol; c = 5), +27,0° (Schwefelkohlenstoff; c = 5) (K., Pr.). Rotationsdispersion der reinen Substanz und der Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., Pr.; vgl. a. Pa.

Propionsäure-l-isobornylester, [l-Isobornyl]-propionat $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. Kp_{16}: 119° (Kenyon, Priston, *Soc.* **127**, 1479, 1486). D_4^{20}: 0,9798. $n_{670,8}^{20}$: 1,4590; n_D^{20}: 1,4619; $n_{578,0}^{20}$: 1,4624; $n_{546,1}^{20}$: 1,4639; $n_{435,9}^{20}$: 1,4723. $[\alpha]_D^{20}$: +50,2° (unverdünnt), +54,6° (Alkohol; c = 5), +46,6° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz und der Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

n-Valeriansäure-l-isobornylester, [l-Isobornyl]-n-valerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Kp_{14}: 138° (Kenyon, Priston, *Soc.* **127**, 1479, 1481, 1486). D_4^{20}: 0,9592. $n_{670,8}^{20}$: 1,4596; n_D^{20}: 1,4625; $n_{578,0}^{20}$: 1,4630; $n_{546,1}^{20}$: 1,4645; $n_{435,9}^{20}$: 1,4729. $[\alpha]_D^{20}$: +48,0° (unverdünnt), +52,7° (Alkohol; c = 5), +44,4° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der reinen Substanz und der Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

Derivate des dl-Isoborneols.

Methyl-dl-isobornyl-äther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* s. S. 89 bei Methyl-[d-isobornyl]-äther. — Erstarrt nicht beim Abkühlen auf —20° (Meerwein, Gérard, *A.* **435**, 183). Kp_{760}: 192,2° (Lecat, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 121); Kp: 191,5°; Kp_{17}: 78° (M., G.). D_4^{20}: 0,9263; n_D^{20}: 1,4628 (M., G.).

Essigsäure-dl-isobornylester, dl-Isobornyl-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 89). Kp_9: 88—89° (v. Auwers, *J. pr.* [2] **105**, 108). $D_4^{22,4}$: 0,9807; $n_\alpha^{22,4}$: 1,4598; $n_D^{22,4}$: 1,4619; $n_\beta^{22,4}$: 1,4680; $n_\gamma^{22,4}$: 1,4728 (v. Au.). — Gibt beim Behandeln mit überschüssigem Ozon in Eisessig 6-Acetoxy-epicampher (Syst. Nr. 740) (Ikeda, Fujita, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 14; *C.* **1928** I, 51). Liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure Campher und 6-Oxy-epicampher (Murayama, Otsuka, Tanaka, *J. pharm. Soc. Japan* **1928**, Nr. 5, japan. Teil, S. 430).

Trichloressigsäure-dl-isobornylester, dl-Isobornyl-trichloracetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Camphen mit Trichloressigsäure auf 80° (Meerwein, *A.* **453**, 45). — Nadeln (aus Methanol). F: 30—31° (Mee.). — Beim Oxydieren mit Chromsäureanhydrid in Eisessig und nachfolgenden Verseifen entsteht 6-Oxy-epicampher (Murayama, Otsuka, Tanaka, *J. pharm. Soc. Japan* **1928**, Nr. 5, S. 87; japan. Teil, S. 431; *C.* **1928** II, 653). Liefert beim Erhitzen mit Phenol und Magnesiumoxyd in Wasser auf 130° Camphen, Camphenhydrat und wenig Isoborneol (Mee.).

Isovaleriansäure-dl-isobornylester, dl-Isobornyl-isovalerianat, Gynoval $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 90; E I 52). Physiologisches Verhalten: E. Pfankuch in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1316.

35. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3), Camphanol-(3), Epiborneol*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel (E I 53). *B.* Aus Bornylenhydrochlorid (E II **5**, 64) oder aus Bornylenhydrobromid (E II **5**, 65) bei 4 Wochen langer Einw. von Silberacetat und Eisessig bei Zimmertemperatur und nachfolgender Verseifung (Achmatowicz, *Roczniki Chem.* **8**, 67; *C.* **1928** II, 443). Aktive Formen entstehen aus optisch-aktivem 6-Chlor-epicampher durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (Bredt, Pinten, *J. pr.* [2] **115**, 52). Beim Kochen von Epibornylacetat mit 5%iger Bariumhydroxyd-Lösung (A., *Roczniki Chem.* **6**, 808; *C.* **1927** I, 3188). — Nadeln (aus Pentan). F: 181—182° (B., P.), 186° (A.). Kp: 213° (B., P.); Kp_{742}: 203—204° (A.). Ein Präparat aus 6-Chlor-epicampher mit $[\alpha]_D$: —16,3° zeigte $[\alpha]_D^{17}$: +11,1° (Alkohol), ein Präparat aus 6-Chlor-epicampher mit $[\alpha]_D$: +70,7° zeigte $[\alpha]_D$: —2,6° (Alkohol) (B., P.). — Wird beim Erhitzen im Rohr auf 250°, beim Kochen mit geschmolzenem Zinkchlorid in Benzol oder beim Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure nicht verändert (Achmatowicz, *Roczniki Chem.* **6**, 810). Optisch-aktives Epiborneol liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Essigsäure bei 100° optisch-aktiven, entgegengesetzt drehenden Epicampher (Bredt, Pinten, *J. pr.* [2] **115**, 54). Reagiert lebhaft mit Natrium in siedendem Xylol; das entstandene Epiborneol-natrium gibt beim Kochen mit Äthyljodid Äthyl-epibornyl-äther (A., *Roczniki Chem.* **6**, 811), beim Einleiten von Kohlendioxyd nicht näher beschriebenes epibornylkohlensaures Natrium (B., P., *J. pr.* [2] **115**, 53).

```
H2C—C(CH3)—CH2
 |   C(CH3)2  |
H2C—CH——————CH·OH
```

Äthyl-epibornyl-äther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Epiborneol mit Natrium in siedendem Xylol und Kochen der erhaltenen Natrium-Verbindung mit Äthyljodid (Achmatowicz, *Roczniki Chem.* **6**, 811; *C.* **1927** I, 3188). — Kp_{751}: 197—198°; Kp_{20}: 83—87°. $D_{17,5}^{14,3}$: 0,9048.

Epibornyl-acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Bornylen (E II **5**, 105) beim Erwärmen mit Eisessig in Gegenwart von 50%iger Schwefelsäure auf 55—60° oder beim Kochen mit Eisessig in Gegenwart von geschmolzenem Zinkchlorid (ACHMATOWICZ, *Roczniki Chem.* **6**, 807, 809; *C.* **1927** I, 3188; vgl. dazu WAGNER, BRYKNER, *B.* **33** [1900], 2122; BREDT, HILBING, *J. pr.* [2] **84** [1911], 783). Optisch-aktives Epibornyl-acetat entsteht aus optisch-aktivem Epiborneol und Acetanhydrid (BREDT, PINTEN, *J. pr.* [2] **115**, 54; vgl. a. A.). — Flüssigkeit. Erstarrt noch nicht bei —15° (B., P.). Kp_{22}: 116,5—117° (A.); Kp_{19}: 114°; $Kp_{14,5}$: 106—108° (B., P.); Kp_{11}: 101—101,5° (A.). D_4^{14}: 0,988 (B., P.); $D_{17,5}^{14,8}$: 0,9917 (A.). Die spezifische Drehung ist stärker als die des Epiborneols (B., P.). — Läßt sich schwerer verseifen als Bornylacetat (B., P.).

36. ***2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3). Camphenhydrat*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel (H 92; E I 53). *B.* Zur Bildung durch Hydrolyse von Camphenhydrochlorid vgl. noch MEERWEIN, GÉRARD, *A.* **435**, 185. Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Trichloressigsäureisobornylester mit Phenol und Magnesiumoxyd in Wasser auf 130° (M., *A.* **453**, 45) und beim Kochen von 6-Chlor-p-cymol-sulfonsäure-(3)-bornylester oder -isobornylester mit wäßr. Natronlauge (M., *A.* **453**, 40). — F: 147°; Kp_{187}: 154° (M., G.). Riecht mentholartig (M., G.). Zur quantitativen Bestimmung neben Camphen und Isoborneol vgl. MEERWEIN, *A.* **453**, 46.

```
H2C—CH—C(CH3)2
 |   CH2   |
H2C—CH—C(CH3)·OH
```

Camphenhydrat-methyläther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Camphenhydrat bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Kalium und mit Methyljodid in Xylol oder Toluol (MEERWEIN, GÉRARD, *A.* **435**, 186). Aus Camphenhydrochlorid in Äther (M., G., *A.* **435**, 186) oder aus Camphenhydrat-trichloracetat in Äther (M., *A.* **453**, 44) bei allmählichem Hinzufügen zu einer Aufschlämmung von Kaliumcarbonat in Methanol unter gelegentlichem Zusatz von Natriummethylat-Lösung bei 30—35°; aus rechtsdrehendem Camphen ($[\alpha]_D^{21}$: +50,75°) hergestelltes Camphenhydrochlorid gibt linksdrehenden Camphenhydratmethyläther ($[\alpha]_D^{21}$: —12,7°) (M., G.). Neben Methylisobornyläther bei analoger Behandlung von 6-Chlor-p-cymol-sulfonsäure-(3)-isobornylester in Chloroform (M., *A.* **453**, 42). — Erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinen Masse vom Schmelzpunkt 12° bzw. Erstarrungspunkt 14° (M., G.). Kp_{17}: 89°; Kp: 201,5° (M., G.). D_4^{20}: 0,9481; n_D^{20}: 1,4715 (M., G.). — Bei der Einw. von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff entstehen Isobornylchlorid bzw. Isobornylbromid (M., G., *A.* **435**, 188). Wird bei der Einw. von 1%iger Schwefelsäure oder von Eisessig sehr langsam, beim Erhitzen mit anorganischen Chloriden, besonders mit Quecksilber(II)-chlorid sehr rasch in Camphen und Methanol gespalten (M., G.). Wird durch Kalium bei 200° nicht angegriffen (MEERWEIN, bei ZIEGLER, SCHNELL, *A.* **437**, 239 Anm.). — Die Spaltung durch Quecksilber(II)-chlorid kann zur Bestimmung neben Methylisobornyläther dienen (M., G.). — Verbindung mit Ferrocyanwasserstoffsäure $3C_{11}H_{20}O + H_4Fe(CN)_6$. Krystalle (M., G.).

Camphenhydrat-äthyläther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Camphenhydrochlorid in Äther bei der Einw. einer Aufschlämmung von Kaliumcarbonat in Alkohol unter gelegentlichem Zusatz von Natriumäthylat-Lösung (MEERWEIN, GÉRARD, *A.* **435**, 187). — Öl. Erstarrt nicht beim Abkühlen. Kp_{17}: 93°. D_4^{20}: 0,9350. — Zerfällt beim Erhitzen über 200° und beim Behandeln mit 1%iger Schwefelsäure oder mit Eisessig in Camphen und Alkohol.

Camphenhydrat-trichloracetat $C_{12}H_{17}O_2Cl_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Entsteht neben wenig Trichloressigsäure-isobornylester bei der Einw. von 1/2 Mol Trichloressigsäure auf Camphen in Benzol bei 15—20° (MEERWEIN, *A.* **453**, 43). — Wurde nicht rein erhalten. — Die Lösung in Äther gibt bei allmählichem Hinzufügen zu einer Aufschlämmung von Kaliumcarbonat in Methanol unter gleichzeitigem Zusatz von Natriummethylat-Lösung bei 30—35° Camphenhydrat-methyläther.

2.2-Dimethyl-3-chlormethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3) $C_{10}H_{17}OCl$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Aus Camphen und Chlorharnstoff in essigsaurer Lösung (DETOEUF, *Bl.* [4] **41**, 179). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96°. Kp_{14}: 125—130°. Verflüchtigt sich mit Wasserdampf, wobei bisweilen geringe Zersetzung stattfindet. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure einen Chlorcampher vom Schmelzpunkt 94—95°. Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht Camphenilanaldehyd(?).

```
H2C—CH—C(CH3)2
 |   CH2   |
H2C—CH—C(CH2Cl)·OH
```

---

1) **Die Konstitution ist nicht hinreichend bewiesen. Es kann sich auch um Camphenglykolchlorhydrin (E I 6, 52) handeln.** **[Beilstein-Redaktion.]**

37. ***2.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), tert.-Isobornylol*** $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ beim Erwärmen von salzsaurem 2-Amino-2.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan mit Kaliumnitrit in Wasser und nachfolgenden Destillieren mit Wasserdampf (NAMETKIN, *A.* **440**, 68; N., SSELIWANOWA, Ж. **57**, 70). — Krystalle. F: 46—48°. Ist sublimierbar.

$$\begin{array}{l} H_2C—CH——C(CH_3)\cdot OH \\ \quad | \quad\;\; C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C—CH——CH_2 \end{array}$$

38. ***Alkohol*** $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}\cdot OH$ ***aus Cypressenöl.*** *V.* Im äther. Öl der Blätter und jungen Zweige der echten Cypresse (Cupressus sempervirens L.); Isolierung erfolgt über das saure Phthalat (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* Apr. **1904**, 34; *C.* **1904** I, 1264) oder über das Benzoat (SCH. & Co., *Ber. Schimmel* Apr. **1913**, 44; *C.* **1913** I, 1973). — Öl von angenehmem, rosenartigem und gleichzeitig an Borneol erinnerndem Geruch. Kp_{4-5}: 76—77°; Kp: 210—212°. D^{15}: 0,9422. n_D^{20}: 1,4668. α_D: +48,6° (l = 1 dm). — Bildet mit Phenylisocyanat und mit α-Naphthylisocyanat flüssige Produkte.

39. ***Alkohol*** $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}\cdot OH$ ***aus Citrus Aurantium.*** *V.* In veresterter Form im Orangenpreßsaft (HALL, WILSON, *Am. Soc.* **47**, 2582). — Kp_{20}: 92—93°. D_{20}^{20}: 0,8706. n_D^{20}: 1,4650. $[\alpha]_D^{20}$: +23,7°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine Säure, deren 4-Nitro-benzylester bei 89—90° schmilzt.

40. ***Alkohol*** $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}\cdot OH$ ***aus Aster indicus.*** *V.* Im äther. Öl von Aster indicus L. (UCHIDA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 215 B; *C.* **1928** II, 2296). — Riecht nach Myrtenol. Kp_{760}: 224—226°. D_4^{20}: 0,9317. n_D^{20}: 1,4872. [GAEDE]

6. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{20}O$.

1. ***1-Äthyl-4-isopropyl-cyclohexen-(1)-ol-(6)*** $C_{11}H_{20}O$ = $C_2H_5\cdot C{<}\begin{smallmatrix}CH——CH_2\\CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Oxyd des d-α-Pinens und Äthylmagnesiumjodid in Äther (PRILESHAJEW, WERSCHUK, Ж. **61**, 479; *C.* **1930** I, 209). — Riecht blütenartig, an Geraniol erinnernd. Kp_{50}: 142—143,5°. D_4^5: 0,9315. — Addiert 2 Atome Brom. Bei der Oxydation mit Permanganat erhält man neutrale Produkte, Propionsäure und andere flüchtige und nichtflüchtige Säuren.

2. ***1.1.3-Trimethyl-2-[α-oxy-äthyl]-cyclohexen-(2 oder 3)*** $C_{11}H_{20}O$ = $H_2C{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\CH_2\cdot C(CH_3)\end{smallmatrix}{>}C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ oder $H_2C{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\CH{=}C(CH_3)\end{smallmatrix}{>}CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (E I 55).

E I 55, Z. 16 v. u. statt „β-Cyclocitral" lies „Cyclocitral".

Z. 15—14 v. u. statt „1.1.3-Trimethyl-2-acetyl-cyclohexen-(2)" lies „1.1.3-Trimethyl-2-acetyl-cyclohexen-(2 oder 3)".

3. ***1-Cyclopentyl-cyclohexanol-(4)*** $C_{11}H_{20}O$ = $HO\cdot HC{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}CH\cdot HC{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. Ist ein Gemisch von Stereoisomeren. — *B.* Aus 4-Cyclopentyl-phenol oder aus 1-[4-Oxy-phenyl]-cyclopenten-(1) durch Hydrieren in Gegenwart von Nickel im Rührautoklaven (v. BRAUN, *A.* **472**, 64). — Riecht angenehm. Schmilzt bei 43—50°. Kp_{12}: 135°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure 1-Cyclopentyl-cyclohexanon-(4). — Das Phenylurethan schmilzt zwischen 115° und 145°.

4. ***Cyclohexan-[cyclohexanol-(3')]-spiran-(1.1'), 3-Oxy-[di-cyclohexan-spiran-(1.1')],*** Cyclohexanspirocyclohexanol $C_{11}H_{20}O$ = $H_2C{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}C{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(OH)\\CH_2——CH_2\end{smallmatrix}{>}CH_2$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf eine Lösung von Cyclohexan-[cyclohexanon-(3')]-spiran-(1.1') in feuchtem Äther und Alkohol (NORRIS, *Soc.* **1926**, 249). — Angenehm campherartig riechende Nadeln. F: 58°. Kp_{15}: 127—128°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Bei der Oxydation mit siedender konzentrierter Salpetersäure erhält man Cyclohexan-essigsäure-(1)-propionsäure-(1). Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Gefäß und nachfolgende Reduktion mit Zinkstaub und siedendem 90%igem Alkohol mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol führt zu Dicyclohexanspiran (E II 5, 69). Einw. von konz. Salzsäure: N., *Soc.* **1926**, 251.

5. ***2.4.6.6-Tetramethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2)***, Methylverbanol $C_{11}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus d-Verbanon[1]) beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther (WIENHAUS, SCHUMM, *A.* **439**, 45). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 87°. Kp_{30}: 125—127°. — Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, am besten in Gegenwart von Oxalsäure, bildet sich Homoverbanen (E II 5, 111). Beim Behandeln mit Chromtrioxyd in Petroläther entsteht ein braunroter, krystalliner, lichtempfindlicher Chromsäureester.

H₂C—CH(CH₃)—CH | CH₂ | HO·C(CH₃)—CH—C(CH₃)₂

6. ***1.2.3.3-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), α-Methyl-fenchol, Homofenchylalkohol, tert.-Methyl-fenchylalkohol*** $C_{11}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel (H 93; E I 55). Ein von BREDT (*J. pr.* [2] **98** [1918], 97) bei der Wasserabspaltung aus α-Methyl-fenchol erhaltener, als α-Pericyclohomocamphan bezeichneter Kohlenwasserstoff konnte von RADMACHER (Dissert. [Aachen 1920], S. 16, 25, 27) nicht isoliert werden; er erhielt stets Gemische von α-Methyl-camphen und 2-Methylen-camphan („Methylfenchen") (vgl. E I 5, 90, Nr. 8 und 9). Vgl. a. MEERWEIN, MONTFORT, *A.* **435**, 208 Anm. 4.

H₂C—C(CH₃)—C(CH₃)(OH) | CH₂ | H₂C—CH——C(CH₃)₂

7. ***1.2.5.5-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2-Methyl-isofenchol, 2-Methyl-isofenchylalkohol*** $C_{11}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isofenchon und Methylmagnesiumjodid in Äther beim Erwärmen auf dem Wasserbad (KOMPPA, *A.* **472**, 182; K., NYMAN, *A.* **523** [1936], 94). — Unangenehm riechende Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 47° (K.), 50—51° (K., N.). Kp_{15}: 91° (K., N.); Kp_{10}: 82° (K.). — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (K.). Beim Erhitzen mit wasserfreiem Kaliumdisulfat auf 155—160° (K.) oder auf 170—230° (K., N.) erhält man Methylisofenchen und 1-Methyl-β-fenchen (E II 5, 112). — Das Phenylurethan schmilzt bei 100—101° (K., N.)

H₂C—C(CH₃)—C(CH₃)·OH | CH₂ | (CH₃)₂C—CH——CH₂

8. ***1.2.7.7-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2-Methyl-borneol, Homoborneol*** $C_{11}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel (H 93; E I 56). Ein von BREDT (*J. pr.* [2] **98** [1918], 97) bei der Wasserabspaltung aus 2-Methyl-borneol erhaltener Kohlenwasserstoff α-Pericyclohomocamphan konnte von RADMACHER (Dissert. [Aachen 1920], S. 16, 25, 27) nicht isoliert werden; er erhielt stets Gemische von α-Methyl-camphen und 2-Methylen-camphan („Methylfenchen") (vgl. E I 5, 90, Nr. 8 und 9). Vgl. a. MEERWEIN, MONTFORT, *A.* **435**, 208 Anm. 4.

H₂C—C(CH₃)—C(CH₃)·OH | C(CH₃)₂ | H₂C—CH——CH₂

9. ***1.7.7-Trimethyl-2-oxymethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, 2-Oxymethyl-camphan, Camphanyl-(2)-carbinol***, α-Camphancarbinol $C_{11}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion des Äthylesters der Camphan-carbonsäure-(2) aus Bornylchlorid mit Natrium und Alkohol (RUPE, HIRSCHMANN, *Helv.* **11**, 1182, 1190). — Nadeln (aus Benzol). F: 87—88°. Kp_{19}: 135°. $[\alpha]_D^{20}$: —27,7° (Benzol; p = 10); Rotationsdispersion: R., H.

H₂C—C(CH₃)—CH·CH₂·OH | C(CH₃)₂ | H₂C—CH——CH₂

10. ***1.7.7-Trimethyl-3-oxymethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, 3-Oxymethyl-camphan, Camphanyl-(3)-carbinol***, β-Camphancarbinol $C_{11}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel (vgl. H 93). *B.* Aus Bornylen-carbonsäure-(3)-äthylester, Camphan-carbonsäure-(3)-äthylester oder weniger gut aus den entsprechenden Phenylestern bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol; man reinigt über die Additionsverbindung mit Calciumchlorid (RUPE, BRIN, *Helv.* **7**, 550, 551). — Eigentümlich süßlich riechende Masse. F: 28°; Kp_{11}: 117° (R., B.). Wird beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur langsam wieder flüssig (R., B.). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf (R., B.). D_4^{20}: 0,9601 (R., *A.* **440**, 241). $[\alpha]_D^{20}$: +19,7° (R.). — Liefert beim Kochen mit sirupöser Phosphorsäure 3-Methylen-camphan (R., B.). Bei der Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig auf dem Wasserbad entsteht 3-Brommethyl-camphan (R., B.).

H₂C—C(CH₃)—CH₂ | C(CH₃)₂ | H₂C—CH——CH·CH₂·OH

Formiat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{11}H_{19}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxymethyl-camphan mit 86%iger Ameisensäure (RUPE, BRIN, *Helv.* **7**, 552). — Leichtbewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{11}: 110°.

Acetat $C_{13}H_{22}O_2 = C_{11}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxymethyl-camphan und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (RUPE, BRIN, *Helv.* **7**, 552). — Dünnflüssiges Öl von angenehmem Geruch. Kp_{11}: 120°.

---

[1]) Nach SCHULZ, DOLL (Priv.-Mitt.) ist das in der Literatur beschriebene Verbanon in Anlehnung an die stereochemische Nomenklatur in der Menthol-Reihe als Isoverbanon zu bezeichnen.

11. ***1.4.7.7-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 4-Methyl-camphanol-(2), 4-Methyl-isoborneol und 4-Methyl-borneol*** $C_{11}H_{20}O$, Formel I. Auf Grund der auf kryoskopischem Wege ermittelten Assoziationsgrade schreiben KOMPPA, BECKMANN (*A.* **522** [1936], 142, 144) dem 4-Methyl-isoborneol die Exoformel (Formel II), dem 4-Methyl-borneol die Endoformel (Formel III) zu; zur Konfiguration vgl. ferner die Ausführungen im Artikel Borneol (S. 80).

I. H_2C—$C(CH_3)$—$CH\cdot OH$ | $C(CH_3)_2$ | H_2C—$C(CH_3)$—CH_2

II. CH_3 / $CH_3\cdot C\cdot CH_3$ / OH, H / CH_3

III. CH_3 / $CH_3\cdot C\cdot CH_3$ / H, OH / CH_3

a) ***Bei 191—192° schmelzende Form, 4-Methyl-isoborneol*** $C_{11}H_{20}O$ (E I 56). Liefert bei der Wasserabspaltung mit 50%iger Schwefelsäure, mit Phthalsäure oder Oxalsäure sowie mit Natrium- oder Kaliumdisulfat bei 150° α-Methyl-camphen und β-Methyl-camphen (E II 5, 112) (NAMETKIN, Ж. **51**, 142; *C.* **1923** III, 1013; *A.* **432**, 225; N., BRJUSSOWA, Ж. **55**, 528; *C.* **1925** II, 650).

b) ***Bei 183—184° schmelzende Form, 4-Methyl-borneol*** $C_{11}H_{20}O$ (E I 56).

Thiocarbamidsäure-O-[4-methyl-bornylester], [4-Methyl-bornyl]-xanthogenamid $C_{12}H_{21}ONS = CH_3\cdot C_{10}H_{16}\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus [4-Methyl-bornyl]-xanthogensäure-methylester durch Einw. von 10%iger alkoholischer Ammoniak-Lösung (BRJUSSOWA, Ж. **59**, 656; *C.* **1928** I, 1030). — Krystalle (aus Petroläther + Benzol). F: 126—127°.

[4-Methyl-bornyl]-xanthogensäure-methylester $C_{13}H_{22}OS_2 = CH_3\cdot C_{10}H_{16}\cdot O\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt 4-Methyl-borneol mit Kalium in siedendem Xylol und mit Schwefelkohlenstoff und erwärmt das erhaltene Kaliumsalz der [4-Methyl-bornyl]-xanthogensäure mit Methyljodid (BRJUSSOWA, Ж. **59**, 655; *C.* **1928** I, 1030). — Gelbes Öl. Im Vakuum nicht destillierbar. — Liefert beim Destillieren 4-Methyl-bornylen (E II **5**, 112, 762).

[4-Methyl-bornyl]-dixanthogenid $C_{24}H_{38}O_2S_4 = (CH_3\cdot C_{10}H_{16}\cdot O\cdot CS\cdot S-)_2$. *B.* Man behandelt 4-Methyl-borneol mit Kalium in siedendem Xylol und mit Schwefelkohlenstoff und anschließend das erhaltene Kaliumsalz der [4-Methyl-bornyl]-xanthogensäure mit Jod in Äther (BRJUSSOWA, Ж. **59**, 655; *C.* **1928** I, 1030). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90,2—90,7°.

7. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{22}O$.

1. ***1.4-Diisopropyl-cyclohexen-(1)-ol-(6)*** $C_{12}H_{22}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot C<^{CH_2\text{——}CH}_{CH_2\cdot CH(OH)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Oxyd des l-α-Pinens und Isopropylmagnesiumchlorid (PRILESHAJEW, WERSCHUK, Ж. **61**, 481; *C.* **1930** I, 209). — Kp_{17}: 132—133°. D_0^0: 0,9246; D_{15}^{15}: 0,9176. n_D^{15}: 1,478. — Addiert 2 Atome Brom.

2. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-vinyl-cyclohexanol-(2), 2-Vinyl-p-menthanol-(2)*** $C_{12}H_{22}O = CH_3\cdot HC<^{CH_2\text{————}CH_2}_{C(OH)(CH:CH_2)\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-4-isopropyl-2-acetylenyl-cyclohexanol-(2) mit verkupfertem Zinkstaub und siedendem verdünntem Alkohol (RUPE, *A.* **459**, 212). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{10}: 103°. D_4^{20}: 0,9059. $[\alpha]_D^{20}$: —14,26° (unverdünnt). Rotationsdispersion bei 20°: RUPE.

3. ***2-Oxy-dicyclohexyl, 1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2)*** $C_{12}H_{22}O$ = $H_2C<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot HC<^{CH(OH)\cdot CH_2}_{CH_2\text{——}CH_2}>CH_2$ (E I 57). Die H 6, 6 als Dicyclohexyläther beschriebene Verbindung ist wahrscheinlich ein Gemisch von cis- und trans-2-Oxy-dicyclohexyl (SCHRAUTH, WEGE, *B.* **57**, 858; IPATJEW, ORLOW, *C. r.* **181**, 973; HÜCKEL, Mitarb., *A.* **477** [1930], 108). Die E I 57 beschriebenen 2-Oxy-dicyclohexyle sind ebenfalls als Gemische der cis- und trans-Form erkannt worden (BEDOS, *C. r.* **177**, 958; *Bl.* [4] **39**, 481, 485; HÜ., Mitarb., *A.* **477**, 111).

a) ***Bei 63° schmelzende Form, cis-Form*** $C_{12}H_{22}O$. *B.* Durch Hydrierung von 1-Cyclohexyl-cyclohexanon-(2) in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (VAVON, *Bl.* [4] **39**, 671; V., ANZIANI, HERYNK, *Bl.* [4] **39**, 1140; vgl. BEDOS, *Bl.* [4] **39**, 480, 485) oder

in Eisessig-Salzsäure nach SKITA (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **477** [1930], 111, 123). Bei der Hydrierung von 2-Oxy-diphenyl in Eisessig in Gegenwart von Platinschwarz (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **22**, 228; *C.* **1924** II, 835; VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* **186**, 703; vgl. v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 3669) oder in Gegenwart von Platinoxyd nach ADAMS (HÜ., Mitarb.). Bei der Hydrierung von 2-Cyclohexyl-phenol in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (R., L.; vgl. SCHRAUTH, GÖRIG, *B.* **56**, 1905). — Krystalle (aus Petroläther). F: 60° (VAVON, ANZIANI, HERYNK; V., MITCHOVITCH), 63° (RANEDO, LÉON; HÜCKEL, Mitarb.). Kp_{748}: 264—267° (HÜ., Mitarb.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Toluol (V., A., H.). Thermische Analyse des binären Systems mit der trans-Form: HÜ., Mitarb., *A.* **477**, 124. — Durch mehrstündiges Erhitzen der Natriumverbindung auf 210—220° entsteht die trans-Form (V., A., H.). Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 1-Cyclohexyl-cyclohexanon-(2) (R., L.; V., M.). Veresterungsgeschwindigkeit in Essigsäure bei 138—139° und in Essigsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure bei 38,5—39°: V., A., H., *Bl.* [4] **39**, 1144. Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid oder Kaliumdisulfat auf 180—190° 1-Cyclohexyl-cyclohexen-(1) (HÜ., Mitarb.; HÜ., *Z. ang. Ch.* **42**, 482). — Das Phenylurethan schmilzt bei 153° (HÜ., Mitarb.).

Saures Succinat $C_{16}H_{26}O_4 = C_{12}H_{21}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus cis-1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) und Bernsteinsäureanhydrid in siedendem Toluol (VAVON, ANZIANI, HERYNK, *Bl.* [4] **39**, 1141). — Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 114—114,5°. Löst sich bei 15° in 12 Tln. Äther, in 12 Tln. Benzol und in 11 Tln. Alkohol. — Geschwindigkeit der Verseifung mit wäßriger und alkoholischer Natronlauge bei 39°: V., A., H., *Bl.* [4] **39**, 1145.

b) ***Bei 52—54° schmelzende Form, trans-Form*** $C_{12}H_{22}O$. *B.* Durch Reduktion von 1-Cyclohexyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium und Alkohol (VAVON, *Bl.* [4] **39**, 671; V., ANZIANI, HERYNK, *Bl.* [4] **39**, 1142; HÜCKEL, Mitarb., *A.* **477** [1930], 111, 121; vgl. BEDOS, *Bl.* [4] **39**, 485). Bei der Hydrierung von 1-[2-Oxy-cyclohexyl]-cyclohexen-(1) in Gegenwart von Platinschwarz (V., A., HE., *Bl.* [4] **39**, 1142 Anm.; vgl. BEDOS, *Bl.* [4] **39**, 480, 485), von Platinoxyd nach ADAMS (HÜ., Mitarb., *A.* **477**, 111, 123) oder von Palladium-Tierkohle in Methanol (HÜ., Mitarb.). Durch mehrstündiges Erhitzen der Natriumverbindung der cis-Form auf 210—220° (V.; V., A., HE.). Man reinigt über den sauren Bernsteinsäureester oder das saure Phthalat (V., A., HE.; HÜ., Mitarb.). — F: 52° (HÜCKEL, Mitarb.), 53—54° (VAVON, ANZIANI, HERYNK). Kp_{748}: 265—268° (HÜ., Mitarb.). Thermische Analyse des binären Systems mit der cis-Form: HÜ., Mitarb., *A.* **477**, 124. — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 1-Cyclohexyl-cyclohexanon-(2) (V., MITCHOVITCH, *C. r.* **186**, 704). Veresterungsgeschwindigkeit in Essigsäure bei 138—139° und in Essigsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure bei 38,5—39°: V., A., HE., *Bl.* [4] **39**, 1144. Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180—190° zu 75% 1-Cyclohexyl-cyclohexen-(1) und zu 15% 1-[Cyclohexyl-methyl]-cyclopenten-(1) (nachgewiesen durch Abbau zu Cyclohexylessigsäureamid) (HÜ., Mitarb., *A.* **477**, 112, 117, 125, 127; HÜ., *Z. ang. Ch.* **42**, 482). — Das Phenylurethan schmilzt bei 136° (HÜ., Mitarb.).

Neutrales Oxalat $C_{26}H_{42}O_4 = C_{12}H_{21}\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_{12}H_{21}$. F: 80° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **477**, 122).

Saures Succinat $C_{16}H_{26}O_4 = C_{12}H_{21}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus trans-1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) und Bernsteinsäureanhydrid in siedendem Toluol (VAVON, ANZIANI, HERYNK, *Bl.* [4] **39**, 1142). — F: 131°. Löst sich bei 15° in 18 Tln. Äther, in 90 Tln. Benzol und in 22 Tln. Alkohol. — Geschwindigkeit der Verseifung mit wäßriger und alkoholischer Natronlauge bei 39°: V., A., H., *Bl.* [4] **39**, 1145.

4. ***4-Oxy-dicyclohexyl, 1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(4)*** $C_{12}H_{22}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot OH$.

a) ***Bei 105° schmelzende Form, cis-Form*** $C_{12}H_{22}O$. *B.* Neben der trans-Form bei der Hydrierung von 4-Oxy-diphenyl oder 4-Cyclohexyl-phenol in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **22**, 227, 231; *C.* **1924** II, 835) oder bei der Hydrierung von 4-Cyclohexyl-phenol in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 180—220° (SCHRAUTH, GÖRIG, *B.* **56**, 1905). Neben der trans-Form und anderen Produkten bei der Hydrierung von 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan in Gegenwart von Nickel im Autoklaven bei 230—250° (v. BRAUN, *A.* **472**, 59). — Nadeln (aus Benzin). F: 105° (SCH., G.; R., L.). Kp_{20}: 159° (SCH., G.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Methylcyclohexan, Tetralin und Tetrachlorkohlenstoff (SCH., G.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure 1-Cyclohexyl-cyclohexanon-(4) (SCH., G.; vgl. v. BR.). Beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180—190° erhält man 1-Cyclohexyl-cyclohexen-(3) (SCH., G., *B.* **56**, 1902, 1905).

b) ***Bei 82—83° schmelzende Form, trans-Form*** $C_{12}H_{22}O$. *B.* s. bei der cis-Form. — Krystalle (aus Petroläther). F: 82—83° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **22**, 232; *C.* **1924** II, 835), 83—84° (SCHRAUTH, GÖRIG, *B.* **56**, 1905). Kp_{20}: 157—158° (SCH., G.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure 1-Cyclohexyl-cyclohexanon-(4) (SCH., G.). Beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180—190° erhält man 1-Cyclohexyl-cyclohexen-(3) (SCH., G., *B.* **56**, 1902, 1905).

5. ***Cyclopentyl-cyclohexyl-carbinol*** $C_{12}H_{22}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(OH)\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus trans-2-Chlor-cyclohexanol-(1) oder aus Cyclohexenoxyd (Syst. Nr. 2363) bei der Einw. von Cyclohexylmagnesiumchlorid (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* **186**, 703; vgl. BEDOS, *C. r.* **177**, 958; *Bl.* [4] **39**, 473). Bei der Einw. von Cyclopentylmagnesiumchlorid auf Hexahydrobenzaldehyd (V., M.). — F: 34° (V., M.). Kp_{18}: 134—136° (B.). D_4^{18}: 0,971; n_D^{18}: 1,4914 (B.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromessigsäure Cyclopentyl-cyclohexyl-keton (B.; V., M.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 122° (B.; V., M.).

7. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{24}O$.

1. ***2-Oxy-dicyclohexylmethan, 1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanol-(2)*** $C_{13}H_{24}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot HC<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Bei der Druckhydrierung von Xanthen oder Xanthon in Gegenwart von Nickeloxyd bei 270—290° (IPATJEW, ORLOW, *C. r.* **183**, 973; *Bl.* [4] **41**, 211; Ж. **58**, 1037) oder in Gegenwart von Nickelsalzen bei 210° bis 230° (v. BRAUN, BAYER, *B.* **59**, 2322). — Krystalle von mentholähnlichem Geruch. F: 55° (v. BR., BAY.). Kp_{18-19}: 157,5—158° (I., O.); Kp_{13}: 151° (v. BR., BAY.). D_0^{20}: 0,9581; n_D: 1,486 (I., O.). Leicht löslich in allen Lösungsmitteln (v. BR., BAY.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe (I., O.). — Wird durch heiße alkalische Permanganat-Lösung zersetzt (I., O.). Bei der Oxydation mit der berechneten Menge Chromtrioxyd in Eisessig erhält man 1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanon-(2) (v. BR., BAY.). Liefert bei weiterer Druckhydrierung in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd und Aluminiumoxyd bei 310—320° Dicyclohexylmethan (I., O.). — Das Phenylurethan schmilzt unscharf bei 104—106° (v. BR., BAY.).

2. ***4-Oxy-dicyclohexylmethan, 1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanol-(4)*** $C_{13}H_{24}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot OH$. *B.* Durch Druckhydrierung von 1-Benzyl-cyclohexanol-(4) oder von 4-Benzyl-phenol in Gegenwart von Nickel etwas oberhalb 200° (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* **60**, 2606). — Besitzt schwachen Geruch. Kp_{14}: 158°. — Liefert bei der Oxydation 1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanon-(4). — Das Phenylurethan schmilzt bei 153—155°.

3. ***Dicyclohexylcarbinol, Dodekahydrobenzhydrol, Perhydrobenzhydrol*** $C_{13}H_{24}O = C_6H_{11}\cdot CH(OH)\cdot C_6H_{11}$ (H 95). *B.* Aus Cyclohexancarbonsäureäthylester und Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther (GRAY, MARVEL, *Am. Soc.* **47**, 2800). Durch Reduktion von Dicyclohexylketon mit Natrium und Alkohol (GAUERKE, MARVEL, *Am. Soc.* **50**, 1182).

4. ***2-Oxy-2-methyl-dicyclohexyl, 1-Methyl-2-cyclohexyl-cyclohexanol-(1)*** $C_{13}H_{24}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot HC<\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\\CH_2\text{————}CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Bei der Hydrierung von 1-Methyl-2-cyclohexyliden-cyclohexanol-(1) bei Gegenwart von Platinoxyd-Katalysator in Alkohol (GARLAND, REID, *Am. Soc.* **47**, 2338). — Kp_{30}: 148,5—150°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. D_4^0: 0,9850; D_4^{20}: 0,9719. n_D: 1,5019.

5. ***1.7.7-Trimethyl-3-propyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 3-Propyl-borneol*** $C_{13}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix}H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CH\cdot OH\\ |\quad C(CH_3)_2 \quad |\\ H_2C\text{—}CH\text{———}CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$$

3-[γ-Brom-propyl]-borneol, Trimethylenbornylglykolbromhydrin $C_{13}H_{23}OBr = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot OH\\CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br\end{matrix}$. *B.* Aus 3-[γ-Oxy-propyl]-borneol und Phosphortribromid, zuletzt auf dem Wasserbad (RUPE, TSCHOPP, *Helv.* **8**, 355). — Öl. Kp_{12}: 142—144°. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge die Verbindung $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\text{—}O\text{—}CH_2\\CH\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. Nr. 2364).

8. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{26}O$.

1. ***1-Methyl-4-isopropyl-3-[β-oxy-butyliden]-cyclohexan, 3-[β-Oxy-butyliden]-p-menthan*** $C_{14}H_{26}O$ = $CH_3\cdot HC<^{CH_2\text{———————}CH_2}_{CH_2\cdot C[:CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5]}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben 3-β-Butenyliden-p-menthan beim Behandeln von 5-Methyl-2-isopropyl-cyclohexylidenacetaldehyd mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (Rupe, Gassmann, *Helv.* **12**, 201). — Gelbliches dickes Öl von schwachem Geruch. Kp_{12}: 125°. — Reaktion mit Benzoylchlorid in Pyridin: R., G.

2. ***1-Methyl-3-butyl-4-isopropyliden-cyclohexanol-(3), 3-Butyl-p-menthen-(4(8))-ol-(3), 3-Butyl-pulegol*** $C_{14}H_{26}O$ = $CH_3\cdot HC<^{CH_2\text{———————}CH_2}_{CH_2\cdot C(OH)([CH_2]_3\cdot CH_3)}>C:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Pulegon und Butylmagnesiumbromid (J. Savard, Thèse [Lyon 1926], S. 75). — Kp_4: 106°; Kp_8: 116°; $D_4^{14,5}$: 0,910; $n_D^{14,5}$: 1,4813 (S., Thèse). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Hexan: Savard, *C. r.* **187**, 541; *Bl.* [4] **43**, 982.

Propionat $C_{17}H_{30}O_2 = C_{14}H_{25}\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. Kp_4: 130—132° (J. Savard, Thèse [Lyon 1926], S. 76). D_4^{16}: 0,9515. n_D^{16}: 1,4805.

3. ***1-Methyl-3-butyl-4-isopropenyl-cyclohexanol-(3), 3-Butyl-p-menthen-(8(9))-ol-(3), 3-Butyl-isopulegol*** $C_{14}H_{26}O$ = $CH_3\cdot HC<^{CH_2\text{———————}CH_2}_{CH_2\cdot C(OH)([CH_2]_3\cdot CH_3)}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus Isopulegon und Butylmagnesiumbromid (J. Savard, Thèse [Lyon 1926], S. 77). — Dicke, schwach mentholartig riechende Flüssigkeit. Kp_3: 93—95°; D_4^{15}: 0,917; n_D^{15}: 1,4826 (S., Thèse). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Hexan: S., *C. r.* **187**, 541; *Bl.* [4] **43**, 982.

Acetat $C_{16}H_{28}O_2 = C_{14}H_{25}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Kp_{14}: 144° (J. Savard, Thèse [Lyon 1926], S. 78). D_4^{12}: 0,994. n_D^{12}: 1,5049.

4. ***2-Oxy-dicycloheptyl, 1-Cycloheptyl-cycloheptanol-(2)*** $C_{14}H_{26}O$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH) \\ H_2C\text{—}CH_2\text{—}CH_2\end{matrix}>CH\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Cycloheptyliden-cycloheptanon-(2) mit Natrium und Alkohol (Godchot, Brun, *C. r.* **174**, 619). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 158—161°. D^{18}: 0,9908. n_D^{18}: 1,5133.

Allophanat $C_{16}H_{28}O_3N_2 = C_{14}H_{25}\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 183° (Godchot, Brun, *C. r.* **174**, 619).

5. ***1-Oxy-1.2-dicyclohexyl-äthan, α.β-Dicyclohexyl-äthylalkohol*** $C_{14}H_{26}O$ = $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Hexahydrobenzaldehyd und Hexahydrobenzylmagnesiumjodid, neben anderen Produkten (Venus-Danilowa, *B.* **61**, 1962; Ж. **61**, 64). — Krystalle (aus Äther). F: 64—65°. Kp_{14}: 162—164°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Petroläther und Benzin.

6. ***1-Oxy-1.1-dicyclohexyl-äthan, α.α-Dicyclohexyl-äthylalkohol, Methyl-dicyclohexylcarbinol*** $C_{14}H_{26}O = (C_6H_{11})_2C(CH_3)\cdot OH$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Bei 2-tägiger Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Dicyclohexylketon in Äther unter Kühlung (Venus-Danilowa, Ж. **61**, 1481, 1482; *C.* **1930** II, 566). — Dicke, geruchlose, bei —15° glasartig erstarrende Flüssigkeit. Kp_{12}: 156°. Nimmt an der Luft 1 H_2O auf unter Bildung eines krystallinen Hydrats vom Schmelzpunkt 46°. Bei gelindem Kochen mit konzentrierter, wäßriger Oxalsäure-Lösung entsteht α.α-Dicyclohexyl-äthylen.

7. ***2-Oxy-2-äthyl-dicyclohexyl, 1-Äthyl-2-cyclohexyl-cyclohexanol-(1)*** $C_{14}H_{26}O = H_2C<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot HC<^{CH_2\text{———————}CH_2}_{C(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Bei der Hydrierung von 1-Äthyl-2-cyclohexyliden-cyclohexanol-(1) in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol (Garland, Reid, *Am. Soc.* **47**, 2338). — Kp_{20}: 154—156°. D_4^0: 0,9927; D_4^{20}: 0,9778. n_D: 1,5058. — Liefert beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 165—170° 1-Äthyl-2-cyclohexyl-cyclohexen-(6) und teerige Produkte.

8. ***Cycloheptan-[cyclooctanol-(2')]-spiran-(1.1'), 1.1-Hexamethylen-cyclooctanol-(2)*** $C_{14}H_{26}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH) \\ CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus 1.1-Hexamethylen-cyclooctanon-(2) bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (Godchot, Cauquil, *C. r.* **186**, 768). — F: 41°. — Phenylurethan. F: 156°.

9. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{28}O$.

1. ***Dihydroelemol*** $C_{15}H_{28}O$. Besitzt vielleicht nebenstehendes Kohlenstoffskelett. — *B.* Bei der Reduktion von Elemol (S. 108) mit der berechneten Menge Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr in Äther (JANSCH, FANTL, *B.* **56**, 1368; vgl. RUZICKA, PFEIFFER, *Helv.* **9**, 842; R., VAN VEEN, *A.* **476**, 80, 90; DOLL, NERDEL, *Ber. Schimmel* **1940**, 46; *C.* **1940** II, 3038); man reinigt über das Benzoat (R., VAN V.) oder besser über das 4-Nitro-benzoat oder 3.5-Dinitro-benzoat (D., N.). — Nadeln. F: 46° (J., F.), 47° (R., VAN V.), 49—51° (D., N.). Kp_{14}: 150—151° (J., F.); Kp_{11}: 141—142° (D., N.). — Bei der Ozonspaltung wurden Formaldehyd, Acetaldehyd, ein Ketonalkohol $C_{14}H_{26}O_2$ (Syst. Nr. 740) und eine Säure $C_{13}H_{24}O_3$ (s. u.) isoliert (R., VAN V., *A.* **476**, 96, 102). — Das α-Naphthylurethan schmilzt bei 108° (R., VAN V., *A.* **476**, 90).

C>C<C—C / C—C>C—C<C (C>, C—C—C, C)

Säure $C_{13}H_{24}O_3$. *B.* Aus Dihydroelemol bei der Ozonspaltung in Petroläther, neben anderen Produkten (RUZICKA, VAN VEEN, *A.* **476**, 102). — Nadeln (aus Wasser). F: 145°. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Kochen mit 85%iger Ameisensäure oder mit methylalkoholischer Bromwasserstoffsäure ein Lacton $C_{13}H_{22}O_2$ (F: 37°; siedet im Hochvakuum bei 109—111°).

2. ***Dihydrocadinol*** $C_{15}H_{28}O$, wahrscheinlich Gemisch von ***4-Oxy-1.6-dimethyl-4-isopropyl-dekahydronaphthalin*** (Formel I) und ***6-Oxy-1.6-dimethyl-4-isopropyl-dekahydronaphthalin*** (Formel II). Zur Konst. vgl. RUZICKA, STOLL,

I. [Strukturformel: CH_3, H_2C, CH_2, CH, CH, CH_2, $CH_3\cdot HC$, CH_2, CH, C, CH_2, HO, $CH(CH_3)_2$]

II. [Strukturformel: CH_3, H_2C, CH_2, CH, CH, CH_2, HO>C, CH_3, CH_2, CH, CH, CH_2, $CH(CH_3)_2$]

Helv. 7, 98; J. L. SIMONSEN, The terpenes, Bd. II [Cambridge 1932], S. 564. — *B.* Bei der Hydrierung von Cadinol in Gegenwart von Platinschwarz in Essigester bei 70° (R., ST., *Helv.* 7, 101). — Öl. Kp_{12}: 150—153°. D_4^{16}: 0,9579. n_D^{16}: 1,4948. α_D: +23°. — Liefert beim Kochen mit 90%iger Ameisensäure Dihydrocadinen (E II 5, 115).

3. ***1.10-Dimethyl-7-[α-oxy-isopropyl]-dekahydronaphthalin, 1.10-Dimethyl-7-[α-oxy-isopropyl]-dekalin. Dihydroeudesmol,*** Dihydroatractylol, Dihydromachilol $C_{15}H_{28}O$, s. nebenstehende Formel (E I 59). Zur Konstitution vgl. RUZICKA, CAPATO, *A.* **453**, 70; RU., WIND, KOOLHAAS, *Helv.* **14** [1931], 1136. Zur Identität von Dihydroatractylol und Dihydromachilol mit Dihydroeudesmol vgl. die Angaben bei Eudesmol (S. 110). — *B.* Zur Bildung durch Hydrierung von Eudesmol nach SEMMLER, TOBIAS (*B.* **46** [1913], 2027) vgl. RU., C., *A.* **453**, 81; TAKAGI, *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 473, S. 2, 5; *C.* **1921** III, 1082. — F: 82—83° (T.). Kp_{14}: 157—158° (T.). $[\alpha]_D^{18}$: +16,4° (T.).

[Strukturformel: CH_3; $(CH_3)_2C(OH)\cdot HC$, CH_2, H, C, CH, CH_2; H_2C, CH_2, C, CH_2, CH_2; CH_3]

4. ***1.7.7-Trimethyl-3-isoamyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 3-Isoamyl-borneol*** $C_{15}H_{28}O$, s. nebenstehende Formel. Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Kochen von d-Campher mit Natriumisoamylat-Lösung und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Natrium und Alkohol, zuletzt bei 160° (MARTIN, *J. Pharm. Chim.* [7] **21**, 419, 422; *C.* **1920** III, 490). — Nicht rein erhalten. Nadeln. Höchster beobachteter Schmelzpunkt: 31°. Kp_{61}: 190°. D_4^0: 0,9611. $[\alpha]_D^{15}$: +17,1° (Alkohol; c = 9). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Das Phenylurethan schmilzt bei 111° (korr.).

[Strukturformel: $H_2C—C(CH_3)—CH\cdot OH$; $C(CH_3)_2$; $H_2C—CH——CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$]

Acetat $C_{17}H_{30}O_2 = C_8H_{14}<^{CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}_{CH\cdot C_5H_{11}}$. Zähe, fast geruchlose Flüssigkeit. Kp_{30}: 169—170°; D_4^{15}: 0,9402; $[\alpha]_D^{15}$: +7,4° (Alkohol; c = 11) (MARTIN, *J. Pharm. Chim.* [7] **21**. 423; *C.* **1920** III, 191).

10. 1-[ω-Oxy-n-undecyl]-cyclopenten-(2), ω-[Δ²-Cyclopentenyl]-n-undecylalkohol, Hydnocarpylalkohol $C_{16}H_{30}O = \begin{smallmatrix} HC:CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{smallmatrix}>CH\cdot[CH_2]_{11}\cdot OH$.

B. Durch Reduktion von Hydnocarpussäure-äthylester mit Natrium und Alkohol in siedendem Toluol (SACKS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2398; STANLEY, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 1516). — F: 23° (SA., A.; ST., A.). Kp_{14}: 199,5° (SA., A.); Kp_2: 144—145° (ST., A.). D_4^{25}: 0,8022 (ST., A.).

n_D^{20}: 1,4709 (St., A.). 1,4733 (Sa., A.). $[\alpha]_D$: +75,2° (Chloroform; c = 6) (St., A.). — Liefert bei der Einw. von Phosphortribromid in Toluol, zuletzt auf dem Dampfbad Hydnocarpylbromid (Sa., A.; St., A.).

11. **Cycloheptadecen-(1)-ol-(10), Zibetol** $C_{17}H_{32}O = \begin{matrix} HC\cdot[CH_2]_7 \\ \| \\ HC\cdot[CH_2]_7 \end{matrix} > CH\cdot OH$. *V.*
Im Zibet (Sekret von Viverra Zibeta) zu ca. 3% (Ruzicka, Schinz, Seidel, *Helv.* **10**, 696, 704). — *B.* Durch Kochen von Zibeton mit Natrium und Alkohol (R., Sch., S., *Helv.* **10**, 704). Durch Erhitzen von Zibetonsemicarbazon mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 170—190°, neben anderen Produkten (R., Sch., S., *Helv.* **10**, 698). — Isolierung aus Zibet erfolgt über das saure Phthalat (R., Sch., S.). — Krystalle. F: 65° (R., Sch., S.). Kp_1: ca. 165° (R., Sch., S., *Helv.* **10**, 704). Dicke einer monomolekularen Schicht auf Wasser bei 1° und 14°: Büchner, Katz, Samwel, *Ph. Ch.* [B] **5**, 329. — In etwas Benzol gelöstes Zibetol wird durch verd. Chromschwefelsäure zu Zibeton und geringen Mengen saurer Produkte, durch wäßr. Permanganat-Lösung zu 8-Oxo-pentadecan-dicarbonsäure-(1.15) oxydiert (R., Sch., S.). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Essigester Cycloheptadecanol (R., Sch., S.).

12. **1-[ω-Oxy-n-tridecyl]-cyclopenten-(2), ω-[Δ^2-Cyclopentenyl]-n-tridecylalkohol, Chaulmoogrylalkohol** $C_{18}H_{34}O = \begin{matrix} HC:CH \\ | \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot[CH_2]_{13}\cdot OH$ (H 96). *B.* Durch Reduktion von Chaulmoograsäure-äthylester mit Natrium und Alkohol (van Dyke, Adams, *Am. Soc.* **48**, 2393). — F: 36°. Kp_{16}: 222°. $[\alpha]_D$: +58,5° (Chloroform; c = 5).

3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_8H_{12}O$.

1. *1-Acetylenyl-cyclohexanol-(1), [1-Oxy-cyclohexyl]-acetylen* $C_8H_{12}O = H_2C<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>C(OH)\cdot C:CH$ (E I 60). *B.* Beim Behandeln von Cyclohexanon mit Natriumamid in Äther und nachfolgenden Einleiten von Acetylen unter Druck und Eiskühlung, neben anderen Verbindungen (Locquin, Sung, *Bl.* [4] **35**, 601; Rupe, Messner, Kambli, *Helv.* **11**, 453). — Flüssigkeit von starkem Pfefferminzgeruch. Erstarrt in der Kälte zu Nadeln. F: 22° (Lo., S.). Leicht sublimierbar (R., M., K.). Kp_{15}: 73—75° (Lo., S.); Kp_{12}: 74—76° (R., M., K.). Unlöslich in Wasser (Lo., S.). — Liefert beim Kochen mit Quecksilberoxyd in verd. Schwefelsäure 1-Acetyl-cyclohexanol-(1) (Lo., S., *C. r.* **176**, 517). Beim Kochen mit 86%iger Ameisensäure entsteht 1-Acetyl-cyclohexen-(1) (R., M., K.; F. G. Fischer, Löwenberg, *A.* **475**, 203).

Acetat $C_{10}H_{14}O_2 = C_8H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Acetylenyl-cyclohexanol-(1) mit Acetanhydrid (Rupe, Messner, Kambli, *Helv.* **11**, 453). — Terpenartig riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 87°.

Allophanat $C_{10}H_{14}O_3N_2 = C_8H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 197° (Locquin, Sung, *Bl.* [4] **35**, 601). Unlöslich in Äther.

2. *2-Oxymethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan* $C_8H_{12}O$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Formyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, Syst. Nr. 616.

$$\begin{matrix} H_2C & — & CH & — & C:CH\cdot OH \\ | & & CH_2 & & | \\ H_2C & — & CH & — & CH_2 \end{matrix}$$

2-Acetoxymethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan, enol-Norcamphenilanaldehyd-acetat $C_{10}H_{14}O_2 = C_7H_{10}:CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Methylen-hexahydrobenzaldehyd beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Diels, Alder, *A.* **470**, 75). — Öl. Kp_{16}: 109—111°. — Liefert beim Behandeln mit Ozon in Wasser + Benzol Norcampher. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Alkohol nach Skita entsteht 2.5-Methylen-hexahydrobenzylacetat.

2. Oxy-Verbindungen $C_9H_{14}O$.

1. *1-Methyl-3-acetylenyl-cyclohexanol-(3), [1-Oxy-3-methyl-cyclohexyl]-acetylen* $C_9H_{14}O = H_2C<\begin{matrix} CH_2 —— CH_2 \\ CH(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}>C(OH)\cdot C:CH$.

a) **Feste Form.** *B.* Aus opt.-akt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) durch Behandeln mit Natriumamid in Äther und folgende Einw. von Acetylen unter Druck und Eiskühlung,

neben der flüssigen Form (RUPE, *A.* **459**, 206). — Nadeln (aus Benzin). F: 47,5° (Zers.). Kp_{11}: 79°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —12,5° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion bei 20°: RUPE. — Gibt beim Kochen mit Quecksilberoxyd und verd. Schwefelsäure 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexanol-(3) (R., *A.* **459**, 215). Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform bei 0° im Sonnenlicht 1-Methyl-3-[α.α.β.β-tetrabrom-äthyl]-cyclohexanol-(3) (R., *A.* **459**, 208). Beim Erhitzen mit verkupfertem Zinkstaub in Alkohol entsteht 1-Methyl-3-vinyl-cyclohexanol-(3) (R., *A.* **459**, 208). Liefert beim Erwärmen mit Ameisensäure ein Gemisch von 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexen-(2 und 3) und wenig 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexen-(1) (R., Mitarb., *Helv.* **16** [1933], 687, 688, 691; vgl. R., KAMBLI, *Helv.* **9**, 672). — Silberverbindung. Schwer löslich in Alkohol (R., *A.* **459**, 207).

b) Flüssige Form. *B.* s. o. bei der festen Form. — Öl von erfrischendem Geruch. Kp_{10}: 77—78° (RUPE, *A.* **459**, 208). D_4^{20}: 0,9439. $[\alpha]_D^{20}$: —2,8° (unverdünnt). Rotationsdispersion bei 20°: RUPE.

2. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)*** $C_9H_{14}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{CH_3}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}{>}C(CH_3)_2$ (E I 60). Zur Bildung nach v. AUWERS, MÜLLER (*B.* **44** [1911], 1602) vgl. v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* **425**, 248.

1.4-Dimethyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) $C_9H_{11}OCl_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{CH_3}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CCl_3}$ (H 96). Zur Bildung nach ZINCKE, SCHWABE (*B.* **41** [1908], 899) vgl. v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* **55**, 2169, 2180. — F: 131—132°. — Ist, in Kohlendioxyd-Atmosphäre aufbewahrt, relativ gut haltbar. Spaltet bei 35° in Petroläther im Wasserstoff-Strom Wasser ab unter Bildung von 1-Methyl-1-trichlormethyl-4-methylen-cyclohexadien-(2.5). Beim Erwärmen in Eisessig-Lösung entsteht 1-Methyl-4-[β.β.β-trichlor-äthyl]-benzol. Wird durch eiskalte konzentrierte Schwefelsäure in 2.4-Dimethyl-benzoesäure umgewandelt.

3-Brom-1.4-dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) $C_9H_{11}OCl_2Br$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{CH_3}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CH}{CH:CH}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CHCl_2}$. *B.* Aus 3-Brom-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* **425**, 308). — Nadeln (aus Petroläther). F: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Petroläther. — Verwandelt sich bei längerem Aufbewahren in eine harzige Masse. Läßt sich nicht unzersetzt destillieren. Spaltet bei 150° Wasser ab.

3.5-Dibrom-1.4-dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) $C_9H_{10}OCl_2Br_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{CH_3}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CH}{CBr:CH}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CHCl_2}$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und Methylmagnesiumjodid in Äther (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* **425**, 312). — Nadeln (aus Petroläther). F: 91—92°. Ziemlich beständig. Spaltet erst bei 250° Wasser ab.

3.5-Dibrom-1.4-dimethyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) $C_9H_9OCl_3Br_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{CH_3}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CH}{CBr:CH}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CCl_3}$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-1-methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und Methylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* **55**, 2190). — Nadeln (aus Schwerbenzin). F: 90—92°; die Schmelze wird bei 95° klar. Leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln außer Petroläther und Schwerbenzin. — Verhältnismäßig beständig gegen Permanganat. Gibt beim Erwärmen mit konz. Ameisensäure auf 80° 3.5-Dibrom-1-methyl-1-trichlormethyl-4-methylen-cyclohexadien-(2.5).

3. ***Bicyclo-[1.3.3]-nonen-(2)-ol-(6)*** $C_9H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Destillieren von trans-Bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(2.6) mit 38%iger Schwefelsäure (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **104**, 187). — Intensiv campherartig riechende Nadeln (durch Sublimation). F: 133°. Kp: 224° bis 226°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Tanzt auf Wasser wie Campher. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit konz. Schwefelsäure in Alkohol eine intensiv rotviolette, in Acetanhydrid eine saphirblaue Färbung. — Oxydiert sich an der Luft allmählich zu einem dicken gelblichen Öl. Wird durch verd. Chromessigsäure bei 20—25° zu Bicyclo-[1.3.3]-nonen-(2)-on-(6) oxydiert (M., *J. pr.* [2] **104**, 203). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig Bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(2) (M., *J. pr.* [2] **104**, 189).

```
  H2C—CH—CH
   |   |   ||
  H2C CH2 CH
   |   |   |
HO·HC—CH—CH2
```

Acetat $C_{11}H_{16}O_2 = C_9H_{13}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Bicyclo-[1.3.3]-nonen-(2)-ol-(6) und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **104**, 188). — Intensiv nach Tannennadeln riechendes Öl. Kp_{12}: 111—112°.

4. ***3.6-Isopropyliden-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(6), Apotricyclol*** $C_9H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzen von salzsaurem Apotricyclylamin mit Natriumnitrit und Behandlung der Lösung mit Wasserdampf (LIPP, PADBERG, *B.* **54**, 1326). — Nadeln (aus Petroläther), Krystallmasse (aus Äther) von angenehmem Geruch. F: 75—80°. Mit Wasserdampf flüchtig. $Kp_{12,5}$: 82—86° (in Wasserstoff-Atmosphäre; unter geringer Verharzung). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Verwandelt sich an der Luft schnell in ein zähes gelbes Öl. Geht beim Erhitzen in Wasserstoff-Atmosphäre unter gewöhnlichem Druck, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure sowie beim Behandeln mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid in Pyridin in Camphenilen über. Gibt mit Phosphorpentachlorid in Äther oder Petroläther wenig Camphenilondichlorid. Wird durch Diazomethan in Äther nicht angegriffen. Die ohne Wasserstoff-Entwicklung gebildete Natriumverbindung besteht fast ausschließlich aus der Natriumverbindung des Camphenilonpinakons; anschließende Methylierung mit Methyljodid und Zersetzung mit Wasser ergibt Spuren Apotricyclolmethyläther (?), Camphenilonpinakon und dessen Dimethyläther; bei Methylierung mit Dimethylsulfat entsteht dieser ausschließlich. — Das Phenylurethan $C_{16}H_{19}O_2N$ schmilzt bei 121,6—122° (korr.).

(Formel: HC—C(OH)—CH; C(CH₃)₂; H_2C—CH——CH_2)

3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{16}O$.

1. ***1-Methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexadien-(1.3), p-Menthadien-(1.3)-ol-(8)*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH—CH}{>}C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

1-Methyl-4-[β-brom-α-acetoxy-isopropyl]-cyclohexadien-(1.3), 9-Brom-8-acetoxy-p-menthadien-(1.3) $C_{12}H_{17}O_2Br = CH_3\cdot C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH—CH}{>}C\cdot C(CH_3)(CH_2Br)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 2.3.8.9-Tetrabrom-p-menthan mit Silberacetat in Eisessig (HENRY, PAGET, *Soc.* **127**, 1658). — Öl. — Beim Aufbewahren mit 0,1 n-Kalilauge in der Kälte wird die Acetylgruppe abgespalten. Bei der Oxydation mit Dichromat + Schwefelsäure entstehen Methyl-p-tolyl-keton, Terephthalsäure und p-Toluylsäure.

2. ***1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexen-(1)-ol-(6), p-Menthadien-(1.8(9))-ol-(6), Carveol*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C{<}{CH(OH)\cdot CH_2 \atop CH——CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3){:}CH_2$.

a) d-Carveol. *B.* Beim Kochen von d-Carvon mit Aluminiumisopropylat-Lösung (PONNDORF, *Z. ang. Ch.* **39**, 141). — D^{15}: 0,9559. α_D: +114,6°.

b) dl-Carveol (E I 61). *B.* In geringer Ausbeute durch Oxydation von Dipenten mit einer kalten Lösung von Chromtrioxyd in Acetanhydrid + Tetrachlorkohlenstoff, neben Carvon (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **61**, 462). Beim Kochen von dl-Carvon mit Aluminiumisopropylat-Lösung (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **60**, 2340 Anm.). — Kp: 228°; D^{20}: 0,950 (T., SCH., *B.* **60**, 2340). — Beim Leiten über Kupfer bei 280° wurde Tetrahydrocarvon isoliert (T., SCH., *B.* **60**, 2340).

3. ***1-Oxymethyl-4-isopropenyl-cyclohexen-(1), p-Menthadien-(1.8(9))-ol-(7), Perillaalkohol, „Dihydrocuminalkohol"*** $C_{10}H_{16}O$ = $HO\cdot CH_2\cdot C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3){:}CH_2$ (H 97; E I 61). *V.* In den äther. Ölen von Cymbopogon nervatus Chiov. (JOSEPH, WHITFEILD, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 145 T; *C.* **1922** IV, 673), aus den Blütenköpfen des Kachigrases (Cymbopogon caesius Stpf.) (RAO, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **8**, 19; *C.* **1926** I, 1482), von Andropogon connatus Höchst. (ROVESTI, *Ann. Chim. applic.* **17**, 563; *C.* **1928** I, 1105) und von Monarda fistulosa L. (MILLER, *Ber. Schimmel* **1919**, 37; *C.* **1920** II, 453).

4. ***1.1-Dimethyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)*** $C_{10}H_{16}O$ = ${HO \atop C_2H_5}{>}C{<}{CH{:}CH \atop CH{:}CH}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) durch Umsetzung mit Äthylmagnesiumjodid und Reduktion des entstandenen 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ols-(4) mit Natrium in feuchtem Äther (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* **425**, 250). — Tafeln oder Nadeln (aus Petroläther). F: 46—47°. Sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

5. ***1.1.2.4-Tetramethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)*** $C_{10}H_{16}O$ = ${HO \atop CH_3}{>}C{<}{CH{:}C(CH_3) \atop CH==CH}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.2-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Natrium in feuchtem Äther (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* **425**, 267). — Wasserhelles dickliches Öl. Kp_{11}: 83—87°. D_4^{19}: 0,9333. $n_\alpha^{19,1}$: 1,4838; $n_D^{19,1}$: 1,4869; $n_\beta^{19,1}$: 1,4950; $n_\gamma^{19,1}$: 1,5018. —

Beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure entsteht neben harzigen Produkten wahrscheinlich 1.2.3.5-Tetramethyl-benzol.

6. ***1.1.3.4 - Tetramethyl - cyclohexadien - (2.5) - ol - (4)*** $C_{10}H_{16}O$ = $\frac{HO}{CH_3}>C<\frac{C(CH_3):CH}{CH{=\!=}CH}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) durch Behandlung mit Methylmagnesiumjodid und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Natrium und feuchtem Äther (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* **425**, 262). — Nadeln (aus Petroläther). F: 50,5—51,5°. — Bei der Einw. von verd. Schwefelsäure, zuletzt unter Erwärmen, entsteht 1.2.4.5-Tetramethyl-benzol.

7. ***1-Isopropyl-4-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(3), Sabinol*** $C_{10}H_{16}O$ = $\begin{matrix}HO\cdot CH—CH_2—C\cdot CH(CH_3)_2\\ CH_2:C——CH—CH_2\end{matrix}$ (H 98; E I 62). *V.* Im äther. Öl von Thujopsis dolabrata Sieb. et Zucc. (UCHIDA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 121 B; *C.* **1929** I, 948). Isolierung aus Sadebaumöl: HENDERSON, ROBERTSON, *Soc.* **123**, 1715. Man reinigt über den schwer flüchtigen Borsäureester (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **60**, 2340; SCH., *B.* **62**, 104). — Eigenschaften eines Präparats aus Sadebaumöl: Kp_{755}: 207—208°; D^{20}: 0,946; α_D: +7,1° (SCH.).

Liefert beim Leiten über Nickel oder Kupfer bei 280° geringe Mengen Carvotanaceton und ein Gemisch von α- und β-Thujon (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **60**, 2340). Gibt bei der Oxydation mit 2 Mol Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 50—55° zwei isomere 1.4-Oxido-p-menthan-diole-(2.3) (F: 172° und 174°) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2398) und etwas p-Cymol (HENDERSON, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2761). Beim Behandeln mit Ozon in Eisessig und Spalten des Ozonids auf dem Wasserbad erhält man α-Tanacetogendicarbonsäure (Syst. Nr. 964), α-Tanacetogenaldehydcarbonsäure (Syst. Nr. 1284) und Formaldehyd (HASSELSTRÖM, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **29**, Nr. 5, S. 7; *C.* **1927** II, 2295). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel-Bimsstein bei 170—175° Thujan, bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium oder Platin bei 2 Atm. Druck Dihydrosabinol und geringe Mengen Thujan (WALLACH, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1919**, 331; *C.* **1920** I, 671; HE., RO., *Soc.* **1923**, 1715). Gibt beim Erhitzen mit Natrium auf 160° β-Thujon und andere Produkte, bei weiterem Erhitzen zu schwachem Sieden Isothujon (SCHMIDT, *B.* **62**, 106). Beim Erhitzen mit Aluminiumisopropylat auf ca. 160° erhält man β-Thujon, geringere Mengen Isothujon und andere Produkte (SCH.). Liefert beim Behandeln mit wäßriger oder alkoholischer schwefliger Säure neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 147—148° und einer Verbindung vom Schmelzpunkt 213° bis 215° „Sabinolsulfonsäure" (s. u.) (WALLACH). Gibt mit Isoamylnitrit und Salzsäure Sabinolnitrosochlorid (F: 112—113°) (HASSELSTRÖM). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1317. — Das 4-Nitrobenzoat schmilzt bei 76° (HENDERSON, ROBERTSON, *Soc.* **123**, 1715).

CH₃ / C / H₂C / O / CH·OH / H₂C / CH·OH / C / CH(CH₃)₂

„Sabinolsulfonsäure" $C_{10}H_{18}O_3S$ = $\begin{matrix}HO_3S\cdot C—CH_2—C\cdot CH(CH_3)_2\\ CH_3\cdot C—CH—CH_2\end{matrix}$ (?). *B.* s. o. bei Sabinol. — Krystalle (aus Wasser oder verd. Methanol). F: 98—99° (WALLACH, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1919**, 326; *C.* **1920** I, 671). Sehr leicht löslich in Alkohol, viel schwerer in kaltem Wasser. Die Lösungen sind rechtsdrehend. — Zersetzt sich an der Luft. — Entfärbt Brom- und Permanganat-Lösungen. Gibt beim Kochen mit 50%iger Kalilauge neben anderen Produkten einen ungesättigten Alkohol, der bei der katalytischen Hydrierung und nachfolgenden Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig Thujon liefert. — $NH_4C_{10}H_{15}O_3S$. Ziemlich beständige Krystalle. — $Ca(C_{10}H_{15}O_3S)_2$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

8. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2)-ol-(4). Verbenol*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel (vgl. E I 62).

HC=C(CH₃)—CH / CH₂ / HO·HC——CH—C(CH₃)₂

a) Höherschmelzende Form, trans-Form[1]). *B.* Neben der cis-Form beim Kochen von d-Verbenon mit Aluminiumisopropylat-Lösung; man reinigt durch Fraktionierung des Rohalkohols und anschließende Behandlung der einzelnen Fraktionen mit zur völligen Veresterung nicht ausreichenden Mengen 4-Nitrobenzoylchlorid (SCHULZ, DOLL, Priv.-Mitt.; vgl. BLUMANN, SCHMIDT, *A.* **453**, 49; SCHULZ, DOLL, *Ber. Schimmel* **1940**, 45; *C.* **1940** II, 3038). In geringer Ausbeute durch Oxydation von d-α-Pinen mit einer kalten Lösung von Chromtrioxyd in Acetanhydrid + Tetrachlorkohlenstoff und nachfolgende Verseifung, neben Verbenon (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **61**, 462). — F: 24°; Kp_{10}: 92°; D_4^{25}: 0,9657; n_D^{25}: 1,4908; α_D: +168,7° (SCHULZ, DOLL, Priv.-Mitt.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig d-Verbenon (BL., SCHM.). Gibt bei

[1]) Bezogen auf die Dimethylmethylen-Gruppe.

der Hydrierung bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle in Methanol d-Verbanol (WIENHAUS, SCHUMM, *A.* **439**, 46). Acetylierung: BL., SCHM.

b) Niedrigerschmelzende Form, cis-Form[1]. *B.* s. o. bei der trans-Form. — E: 15,5°; Kp_{10}: 90°; D_4^{20}: 0,9684; n_D^{20}: 1,4912; α_D: +65,5° (SCHULZ, DOLL, Priv.-Mitt.; vgl. BLUMANN, SCHMIDT, *A.* **453**, 52; SCHULZ, DOLL, *Ber. Schimmel* **1940**, 43). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure d-Verbenon (BL., SCHM.).

9. ***6.6-Dimethyl-2-oxymethyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2), Myrtenol,*** Darwinol $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel (H 99: E I 62). Zur Identität von Myrtenol und Darwinol vgl. PENFOLD, RAMAGE, SIMONSEN, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **68**, 36; *C.* **1935** I, 1065. — *V.* Als Acetat im äther. Öl der Blätter und Endzweige von Darwinia grandiflora (PENFOLD, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **57** [1923], 240, 244). In freiem und veresterten Zustand im äther. Öl aus Blättern und Endzweigen von Eriostemon Coxii Muell. (P., *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **60**, 338; *C.* **1928** I, 2509). Im äther. Öl von Leptospermum lanigerum Sm. (P., *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **60**, 82; *C.* **1928** I, 2509). Zum Vorkommen im äther. Öl von Myrtus communis L. vgl. VODRET, *Ann. Chim. applic.* **18**, 426; *C.* **1928** II, 2601. — Viscoses Öl. Eigenschaften eines Präparats aus Leptospermum lanigerum: Kp_{10}: 107—110°; D: 0,9802; n_D^{20}: 1,4924—1,4943; $[\alpha]_D^{20}$: +43,7° bis +45,5° (P., *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **60**, 82). Ein Präparat aus Myrtenöl zeigte $[\alpha]_D$: +46,5° (RUPE, *A.* **459**, 179). — Liefert beim Erwärmen mit Phosphortribromid in absol. Äther Myrtenylbromid (RU.). — Keimtötende Wirkung: PENFOLD, GRANT, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **58**, 120; *C.* **1926** I, 3634. — Das saure Phthalat schmilzt bei 112° (P., *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **60**, 82), 111—113° (P., RAMAGE, SIMONSEN), das α-Naphthylurethan bei 90—91° (P.), 92—93° (P., RA., S.).

HC=C(CH₂·OH)—CH, CH₂, H₂C — CH—C(CH₃)₂

Myrtenylacetat $C_{12}H_{18}O_2 = C_9H_{13}\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 100). Keimtötende Wirkung: PENFOLD, GRANT, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **58**, 120; *C.* **1926** I, 3634.

10. ***6.6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(3), Pinocarveol*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel.

HO·HC—C(:CH₂)—CH, CH₂, H₂C——CH—C(CH₃)₂

Linksdrehende Form (H 99). Isolierung aus den Nachläufen des Öles von Eucalyptus globulus über den Borsäure- und Carbanilsäureester: SCHMIDT, *B.* **62**, 2947. — Angenehm riechendes Öl. F: +7°; Kp_{750}: 208° bis 209°; D^{20}: 0,981; n_D^{20}: 1,4996; $[\alpha]_D$: —62,2° (SCH., *B.* **62**, 2947). — Liefert beim Leiten über Kupfer bei 280° (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **60**, 2340) oder beim Erhitzen mit Aluminiumisopropylat oder Natrium auf ca. 170° (SCH., *B.* **62**, 104, 105) Pinocamphon. Geschwindigkeit der Umlagerung beim Erhitzen mit Aluminiumisopropylat: SCH. Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig erhält man wenig Pinocarvon und Cuminaldehyd (SCH., *B.* **62**, 2948). Gibt bei 20-stdg. Behandlung mit 10%iger Schwefelsäure das dimere Pinocarveolhydrat (Syst. Nr. 550) (SCH., *B.* **62**, 2948; **63** [1930], 537). Mit Brom in Chloroform oder Alkohol erhält man ein dimeres Bromid (s. u.) (SCH., *B.* **62**, 2948). — Das Phenylurethan schmilzt bei 84—85°, das α-Naphthylurethan bei 95° (SCHM., *B.* **62**, 2947).

Dimeres Bromid $(C_{10}H_{16}OBr)_2$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Aus linksdrehendem Pinocarveol und Brom in Chloroform oder besser in Alkohol (SCHMIDT, *B.* **62**, 2948). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°. — Beständig gegen verd. Permanganat-Lösung.

Pinocarvylacetat $C_{12}H_{18}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus linksdrehendem Pinocarveol und siedendem Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Natriumacetat (SCHMIDT, *B.* **62**, 2947). — Öl. Riecht wie Bornylacetat. Wird bei —10° noch nicht fest. Kp_{760}: 227° bis 228°. D^{20}: 0,997. α_D: +15,8°.

11. ***4-Oxy-2.2-dimethyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan, 1-Oxy-camphen*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt dem früher tricyclisch formulierten „Oxycamphen" von FORSTER, *Soc.* **79**, 651 (H 100; E I 63) zu (ASAHINA, *Pr. Acad. Tokyo* **13**, 38; *C.* **1937** II, 1823; LIPP, KNAPP, *B.* **73** [1940], 918; vgl. LIPP, LAUSBERG, *A.* **436**, 279 Anm. 1).

H₂C—CH——C(CH₃)₂, CH₂, H₂C—C(OH)—C:CH₂

12. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-ol-(2)*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Campher, Syst. Nr. 618.

H₂C—C(CH₃)—C·OH, C(CH₃)₂, H₂C—CH——CH

2-Äthoxy-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2), enol-Campher-äthyläther $C_{12}H_{20}O = C_8H_{14}<^{C\cdot O\cdot C_2H_5}_{\overset{\|}{CH}}$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Campher]-diäthylacetal mit Phosphorpentoxyd und Pyridin auf 110—130° (BREDT-SAVELSBERG, RUMSCHEIDT, *J. pr.* [2] **115**, 248). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{12}: 74—75°; Kp_8: 69—72°. $D_4^{10,8}$: 0,9356. $n_D^{10,8}$: 1,4680;

---
[1]) Bezogen auf die Dimethylmethylen-Gruppe.

$n_D^{19,7}$: 1,4678. — Sehr empfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit. Zersetzt sich beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure oder mit Bromwasserstoff in Eisessig unter Bildung von Campher. Wird beim Aufbewahren an der Luft oder beim Schütteln einer Lösung in Benzol mit wäßr. Permanganat-Lösung teils zu [d-Camphersäure]-β-äthylester oxydiert, teils unter Bildung von d-Campher hydrolysiert. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Äther erhält man Campher, Borneol und Äthylbornyläther (vielleicht im Gemisch mit Äthylisobornyläther).

13. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-ol-(6), Bornylenol*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Isocamphodien (E II 5, 330) mit Eisessig und wenig 50%iger Schwefelsäure auf 55° und Verseifen des entstandenen Acetats mit heißer alkoholischer Kalilauge (NAMETKIN, ZABRODIN, *B.* 61, 1494; Ж. 60, 1549). — Isoborneolartig riechende Nadeln (aus Petroläther). F: 60—61°. Kp_{18}: 103—104°. Sehr flüchtig.

HO·HC—C(CH₃)—CH
C(CH₃)₂
H₂C—CH——CH

Acetat $C_{12}H_{18}O_2 = C_{10}H_{15}·O·CO·CH_3$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 106° bis 107° (NAMETKIN, ZABRODIN, *B.* 61, 1494; Ж. 60, 1549). D^{20}: 1,0019. n_D^{20}: 1,4662.

14. ***2.2-Dimethyl-3-oxymethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.2-Dimethyl-3-formyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, Camphenilanaldehyd, Syst. Nr. 618.

H₂C—CH—C(CH₃)₂
CH₂
H₂C—CH—C:CH·OH

enol-Camphenilanaldehyd-äther, Dicamphenyläther $C_{20}H_{30}O = C_9H_{14}:CH·O·CH:C_9H_{14}$. *B.* Entsteht aus ω-Brom-camphen durch Kochen mit festem Kaliumhydroxyd, neben Homocamphenilon (LIPP, *J. pr.* [2] **105**, 59; L., GÖTZEN, REINARTZ, *A.* **453**, 8). — Dickes Öl von schwach geraniumähnlichem Geruch (L.). $Kp_{9,5}$: 182° (korr.); $[\alpha]_D^{19,5}$: —9,2° (erstes Ausgangsmaterial d-Camphen; $[\alpha]_D$: +37,8°) (L.); $Kp_{0,8}$: 157—160°; $D_4^{2,4}$: 1,0129; $n_D^{2,4}$: 1,5283; $[\alpha]_D^{19}$: —10,2° (Benzol) (erstes Ausgangsmaterial schwach linksdrehendes Camphen; $[\alpha]_D$: —6,7° in Alkohol) (L., G., R.). — Entfärbt Brom in Chloroform sofort, alkal. Permanganat-Lösung allmählich (L.). Liefert bei Einw. von Chromtrioxyd in Eisessig anfangs unter Kühlung, dann unter Erwärmen auf dem Wasserbad Homocamphenilon, s. nebenstehende Formel (L.; L., G., R.). Reaktion mit Wasserstoff in absol. Äther bei Gegenwart von Platinmohr: L. Beim Behandeln mit 50%iger Schwefelsäure anfangs in der Kälte, dann unter Erwärmen erhält man fast quantitativ Camphenilanaldehyd.

H₂C—CH—C(CH₃)₂
CH₂ CH₂
H₂C—CH—CO

15. ***Derivat des 1 (oder 2)-Oxy-4.7-methylen-oktahydroindens*** $C_{10}H_{16}O$, Formel I oder II.

I. H₂C(CH)(CH₂)(CH)H₂C — CH——CH₂, CH·CH(OH) >CH₂

II. H₂C(CH)(CH₂)(CH)H₂C — CH—CH₂, CH—CH₂ >CH·OH

2 (oder 1)-Brom-1 (oder 2)-acetoxy-4.7-methylen-oktahydroinden, Dihydrodicyclopentadien-bromhydrin-acetat $C_{12}H_{17}O_2Br = C_7H_{10}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH(O·CO·CH_3)}>CHBr$ oder $C_7H_{10}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CHBr}>CH·O·CO·CH_3$. *B.* Aus Dihydro-dicyclopentadiendibromid (E II 5, 109) beim Kochen mit wenig Silberacetat in Eisessig (WIELAND, BERGEL, *A.* **446**, 26). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83,5°. Kp_{13}: 168—169°.

16. ***6-Oxymethyl-3.6-isopropyliden-bicyclo-[0.1.3]-hexan, Tricyclenol, Tricyclol*** $C_{10}H_{16}O$, Formel III. *B.* Aus Tricyclensäure-methylester oder -äthylester (Formel IV; R = $CO_2·CH_3$ bzw. $CO_2·C_2H_5$) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (LIPP, *B.* **53**, 777; KOMPPA, *B.* **62**, 1368). — Nadeln von schwach camphenilolartigem Geruch (aus Petroläther). F: 111—112° (korr.) (L.), 110° bis 111° (K.). Kp_{71}: 141° (L.). Sublimiert leicht (L.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in verd. Essigsäure in der Kälte Tricyclal (Formel IV, R = CHO) und Tricyclensäure (Formel IV; R = CO_2H) (L.). Bei der Einw. von 1 Mol Phosphorpentachlorid in Petroläther (LIPP, *B.* **53**, 777) oder beim Erwärmen mit Phosphortrichlorid in absol. Chloroform (KOMPPA, *B.* **62**, 1369) entsteht Tricyclenylchlorid (E II 5, 110). Die Lösung in absol. Äther gibt beim Sättigen mit Chlorwasserstoff unter Kühlung 2.10-Dichlor-camphan (E II 5, 65) (K.). — Das **Phenylurethan** schmilzt bei 86° (K.).

III. CH₂·OH; C; HC—CH; C(CH₃)₂; H₂C—CH——CH₂

IV. R; C; HC——CH; C(CH₃)₂; H₂C—CH——CH₂

Äthyltricyclenyläther(?) $C_{12}H_{20}O = C_{10}H_{15}·O·C_2H_5$(?). *B.* Entsteht wahrscheinlich neben Tricyclen beim Erwärmen von Tricyclenylchlorid (E II 5, 110) mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad (KOMPPA, *B.* **62**, 1369). — Kp_6: 74—75°.

17. ***1.2-Dimethyl-2-oxymethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan, Teresantalol*** $C_{10}H_{16}O$, Formel V (H 100; E I 63). Liefert bei der Oxydation mit Dichromat + Schwefelsäure in wäßrig-benzolischer Emulsion erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbad Teresantalal (Formel VI) (RUZICKA, LIEBL, *Helv.* **9**, 143).

V. HC—CH—C·CH_3 (Brücke: CH; CH_2) / H_2C—CH—$C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$

VI. HC—CH—C·CH_3 (Brücke: CH; CH_2) / H_2C—CH—$C(CH_3)\cdot CHO$

4. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{18}O$.

1. ***1.1-Dimethyl-4-propyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)*** $C_{11}H_{18}O = (CH_3)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}{>}C(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) mit Propylmagnesiumbromid und nachfolgende Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* **425**, 258). — Nicht rein erhalten. Kp_{10}: 95—105°. — Liefert bei der Einw. von kalter Schwefelsäure 1.1-Dimethyl-4-propyliden-cyclohexadien-(2.5). Beim Behandeln mit konz. Salzsäure in Eisessig entsteht 1.2-Dimethyl-4-propyl-benzol.

2. ***1.1.3-Trimethyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)*** $C_{11}H_{18}O = (CH_3)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH{=\!=}CH}{CH:C(CH_3)}{>}C(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von 1.3-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) mit Äthylmagnesiumjodid und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Natrium in feuchtem Äther (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* **425**, 264). — Krystalle. F: 47—48°. — Liefert beim Behandeln mit kalter verdünnter Schwefelsäure 1.1.3-Trimethyl-4-äthyliden-cyclohexadien-(2.5).

3. ***1.1.2.4.5-Pentamethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)*** $C_{11}H_{18}O = (CH_3)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{C(CH_3):CH}{>}C(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von 1.2.5-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) mit Methylmagnesiumjodid und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Natrium in feuchtem Äther (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* **425**, 270). — Blaßgelbes Öl. Kp_{12}: 85—95°. — Liefert beim Schütteln mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure 1.1.2.5-Tetramethyl-4-methylen-cyclohexadien-(2.5).

5. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{20}O$.

1. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-acetylenyl-cyclohexanol-(2), 2-Acetylenyl-p-menthanol-(2)*** $C_{12}H_{20}O = CH_3\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———————}CH_2}{C(OH)(C:CH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus linksdrehendem Tetrahydrocarvon durch Behandeln mit Natriumamid in absol. Äther und folgende Einw. von Acetylen (RUPE, *A.* **459**, 210). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{10}: 104°. D_4^{20}: 0,9270. $[\alpha]_D^{20}$: —21,10° (unverdünnt). Rotationsdispersion bei 20°: RUPE. — Liefert beim Erhitzen mit verkupfertem Zinkstaub in Alkohol 2-Vinyl-p-menthanol-(2) (R., *A.* **459**, 212). — Addiert in Chloroform-Lösung 4 Atome Brom (R., *A.* **459**, 212). Liefert beim Kochen mit Quecksilberoxyd und 17%iger Schwefelsäure 1-Methyl-4-isopropyl-2-acetyl-cyclohexanol-(2) (R., *A.* **459**, 216). — Silbersalz. Weißes Pulver. Schwer löslich in Alkohol und Wasser, ziemlich leicht in Äther (R., *A.* **459**, 211).

2. ***1-Methyl-4-isopropyl-3-acetylenyl-cyclohexanol-(3), 3-Acetylenyl-p-menthanol-(3)*** $C_{12}H_{20}O = CH_3\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———————}CH_2}{CH_2\cdot C(OH)(C:CH)}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von d-Menthon (aus Pulegon) mit Natriumamid in Benzol und Einleiten von Acetylen in eine Lösung der entstandenen Natriumverbindung in Benzol + absol. Äther unter Druck und Eiskühlung (RUPE, GASSMANN, *Helv.* **12**, 196). — Leicht bewegliches Öl von schwachem, pfefferminzartigem Geruch. $Kp_{12,5}$: 101,5—102,5°. Mit Wasserdampf flüchtig. D_4^{20}: 0,9257. $[\alpha]_D^{20}$: +5,1° (unverdünnt). Rotationsdispersion bei 20°: R., G. — Liefert beim Kochen mit 71%iger Ameisensäure p-Menthyliden-(3)-acetaldehyd. Gibt mit Benzoylchlorid in Pyridin ein Benzoylderivat, das sich bei der Destillation im Vakuum zersetzt. — Silberverbindung. Flockiger Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Spatel unter Funkensprühen.

Acetat $C_{14}H_{22}O_2 = C_{12}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbliches Öl von pfefferminzartigem Geruch. Kp_{12}: 115—117° (RUPE, GASSMANN, *Helv.* **12**, 198).

3. ***1.1.2.5-Tetramethyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)*** $C_{12}H_{20}O$ = $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{C(CH_3):CH}>C(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von 1.2.5-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) mit Äthylmagnesiumjodid und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Natrium und feuchtem Äther (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* **425**, 272). — Wurde nicht rein erhalten. Dickes orangegelbes Öl. Kp_{12}: 93—100°. — Geht bei der Einw. von Schwefelsäure, teilweise schon bei der Destillation, in 1.1.2.5-Tetramethyl-4-äthyliden-cyclohexadien-(2.5) über.

4. ***1-[2-Oxy-cyclohexyl]-cyclohexen-(1), 1-[Δ¹-Cyclohexenyl]-cyclohexanol-(2)*** $C_{12}H_{20}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(OH)}{CH_2 \text{——} CH_2}>CH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$.

a) ***Bei 42° schmelzende Form, trans-Form*** $C_{12}H_{20}O$ (E I 65, Nr. 3). *B.* In sehr geringer Menge beim Erhitzen von Phenol mit Wasserstoff in Gegenwart von Kupfer-Nickel-Katalysator unter 15 Atm. Druck (SCHRAUTH, WEGE, DANNER, *B.* **56**, 263). Durch Reduktion von 1-[Δ^1-Cyclohexenyl]-cyclohexanon-(2) mit Natrium und Alkohol (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **477**, 122; vgl. BEDOS, *Bl.* [4] **29**, 478; *C. r.* **117**, 959). Man reinigt über den sauren Phthalsäureester (H., Mitarb.). — F: 42° (H., Mitarb.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle oder von Platinoxyd (H., Mitarb.) oder in Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, ANZIANI, HERYNK, *Bl.* [4] **39**, 1142 Anm.; vgl. BE., *Bl.* [4] **39**, 480, 485) trans-1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2). — Das saure Phthalat schmilzt bei 168°, das Phenylurethan bei 117° (BE.; H., Mitarb.).

Saures Succinat $C_{16}H_{24}O_4 = C_{12}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Petroläther und Essigester). F: 100° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **477**, 123).

b) ***cis-Form (?)*** $C_{12}H_{20}O$. *B.* Entsteht neben der trans-Form bei der Reduktion von 1-[Δ^1-Cyclohexenyl]-cyclohexanon-(2) mit Natrium und Alkohol; Isolierung erfolgt über das saure Phthalat und das saure Succinat (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **477**, 123). — Nicht rein erhalten. F: 48°.

Saures Succinat $C_{16}H_{24}O_4 = C_{12}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Petroläther und Essigester). F: 127° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **477**, 123).

6. 2-Oxy-2-methyl-dicyclohexyliden, 1-Methyl-2-cyclohexyliden-cyclohexanol-(1) $C_{13}H_{22}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)(OH)\cdot CH_2}{CH_2 \text{——} CH_2}>CH_2$. *B.* Aus 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) und Methylmagnesiumhalogenid in Äther bei Zimmertemperatur (GARLAND, REID, *Am. Soc.* **47**, 2337). — Kp_{20}: 146—148°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. D_4^0: 0,9972; D_4^{20}: 0,9841. n_D: 1,5107. — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol 1-Methyl-2-cyclohexyl-cyclohexanol-(1). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 165—170° erhält man 1-Methyl-2-cyclohexyliden-cyclohexen-(6) und teerige Produkte.

7. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{24}O$.

1. ***2-Oxy-2-äthyl-dicyclohexyliden, 1-Äthyl-2-cyclohexyliden-cyclohexanol-(1)*** $C_{14}H_{24}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)(OH)\cdot CH_2}{CH_2 \text{——} CH_2}>CH_2$. *B.* Aus 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) und Äthylmagnesiumhalogenid in Äther bei Zimmertemperatur (GARLAND, REID, *Am. Soc.* **47**, 2338). — Kp_{20}: 155—157°. D_4^0: 0,9993; D_4^{20}: 0,9863. n_D: 1,5120. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol 1-Äthyl-2-cyclohexyl-cyclohexanol-(1). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 165—170° erhält man 1-Äthyl-2-cyclohexyliden-cyclohexen-(6) und teerige Produkte.

2. ***8-Oxy-10-methyl-2-isopropyliden-dekahydronaphthalin, 10-Methyl-7-isopropyliden-dekalol-(1)*** $C_{14}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. Enthält vielleicht Isomere mit anderer Lage der Doppelbindung (RUZICKA, CAPATO, *A.* **453**, 78). — *B.* Durch Reduktion von 8-Oxo-10-methyl-2-isopropyliden-dekahydronaphthalin mit Natrium und Alkohol bei 110°; man reinigt über das saure Phthalat (R., C., *A.* **453**, 78). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Kp_{12}: 145—146°. — Liefert bei der Dehydrierung mit Schwefel 2-Isopropyl-naphthalin (isoliert als Pikrat). Beim Erhitzen mit wasserfreiem Kaliumdisulfat auf 120—130° entsteht 10-Methyl-2-isopropyliden-$\Delta^{7(8)}$-oktalin.

OH
CH H CH2
H2C C C:C(CH3)2
H2C C CH2
CH2 CH2
CH3

3. ***Isolongifolol*** $C_{14}H_{24}O = C_{14}H_{23}\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von Isolongifolsäure-methylester (Syst. Nr. 895) mit Natrium und Alkohol bei 100° (SIMONSEN, *Soc.* **123**, 2655). — Nadeln (aus Petroläther). F: 112—114°. Schwer löslich in kaltem Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Chromschwefelsäure in wäßrig-benzolischer Suspension Isolongifol-aldehyd. — Das Phenylurethan schmilzt bei 91—92°.

8. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{26}O$ (Sesquiterpenalkohole).

1. ***1-Methyl-4-[α-oxy-α.ε-dimethyl-δ-hexenyl]-cyclohexen-(1), 6-Oxy-2-methyl-6-[4-methyl-Δ³-cyclohexenyl]-hepten-(2), Bisabolol*** $C_{15}H_{26}O$ = $CH_3\cdot C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des Acetats (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (RUZICKA, CAPATO, *Helv.* **8**, 268). Beim Schütteln von dl-Nerolidol (E II **1**, 513) mit kalter 90%iger Ameisensäure (R., C., *Helv.* **8**, 269, 271). — Kp_{12}: 154—156°. D_4^{18}: 0,9216. n_D^{18}: 1,4939. — Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in absol. Äther unter Eiskühlung Bisabolen-tris-hydrochlorid (E II **5**, 33).

Acetat $C_{17}H_{28}O_2 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)_2$. *B.* Durch wiederholtes Schütteln von Farnesen (E II **1**, 249) mit Eisessig und wenig Schwefelsäure (RUZICKA, CAPATO, *Helv.* **8**, 267). — Wurde nicht ganz rein erhalten. $Kp_{0,5}$: 120°. D_4^{18}: 0,9221. n_D^{18}: 1,4781.

2. ***1-Methyl-2-isoamyl-4-isopropenyl-cyclohexen-(6)-ol-(2)*** $C_{15}H_{26}O$ = $CH_3\cdot C{<}{C(C_5H_{11})(OH)\cdot CH_2 \atop CH\text{———————}CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3){:}CH_2$ (E I 66). Liefert beim Kochen mit Ameisensäure 1-Methyl-4-isopropyl-2-isoamyl-benzol (RUZICKA, PFEIFFER, *Helv.* **9**, 852).

3. ***Elemol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ (E I 66). Besitzt vielleicht nebenstehendes Kohlenstoffskelett; zur Konstitution und zur Einheitlichkeit vgl. RUZICKA, VAN VEEN, *A.* **476**, 70, 82. — *V.* Im Citronellöl (GLICHITCH, *Parf. France* **4** [1926], 256). — Man reinigt das Rohelemol über das Benzoat (RU., PFEIFFER, *Helv.* **9**, 842, 850), besser über das Phenylurethan (G.; RU., VAN V., *A.* **476**, 87) oder über das 4-Nitro-benzoat oder 3.5-Dinitro-benzoat (DOLL, NERDEL, *Ber. Schimmel* **1940**, 47; *C.* **1940** II, 3038). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 51—52° (RU., VAN V.), 52° (D., N.), 52,5° (G.). Kp_{15}: 144—145° (RU., VAN V.); Kp_6: 133° (D., N.). D_4^{15}: 0,9400; n_D^{15}: 1,5042 (RU., VAN V.). D_{15}^{15}: 0,922; $[\alpha]_D^{20}$: —9,6° (Benzol; c = 8), —4,4° (Chloroform; c = 6) (D., N.).

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix} C-C \\ C-C \end{matrix}{>}C-C{<}\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}$$
$$\begin{matrix} | \\ C-C-C \\ | \\ C \end{matrix}$$

Beim Behandeln mit Ozon in Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung und Kochen des entstandenen Ozonids mit Wasser erhält man Formaldehyd und einen Ketonalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ (Syst. Nr. 740) (RUZICKA, PFEIFFER, *Helv.* **9**, 855; RU., VAN VEEN, *A.* **476**, 91). Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht neben anderen Produkten in sehr geringer Menge Trimellitsäure (RU., VAN V., *A.* **476**, 88). Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig und mit Kaliumpermanganat: JANSCH, FANTL, *B.* **56**, 1368. Läßt sich in Gegenwart von Platinmohr in Alkohol stufenweise zu Dihydroelemol (S. 99) und Tetrahydroelemol (S. 58) hydrieren (DOLL, NERDEL, *Ber. Schimmel* **1940**, 47; *C.* **1940** II, 3038; vgl. J., F.; RU., PF., *Helv.* **9**, 852; RU., VAN V., *A.* **476**, 89). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub im Rohr auf ca. 200° Eleman (E II **5**, 117) und andere Produkte (JANSCH, FANTL, *B.* **56**, 1368). Reaktion mit Brom in Chloroform: J., F., *B.* **56**, 1369. Bei der Dehydrierung mit Schwefel erhält man in geringer Menge eine Verbindung $C_{14}H_{18}S$ (s. u.) und Eudalin (RU., PF.; RU., v. V.). Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) im Rohr bei Zimmertemperatur: J., F. Geht beim Behandeln mit Phenylisocyanat teilweise in Elemen und N.N'-Diphenylharnstoff über (RU., VAN V., *A.* **476**, 87; vgl. J., F., *B.* **56**, 1367).

Das Phenylurethan schmilzt bei 112,5° (korr.) (GLICHITCH, *Parf. France* **4** [1926], 257), 112—113° (RUZICKA, VAN VEEN, *A.* **476**, 88).

Verbindung $C_{14}H_{18}S$. Zur Konstitution vgl. RUZICKA, VAN VEEN, *A.* **476**, 84. — *B.* In geringer Menge neben Eudalin beim Erhitzen von Elemol oder Elemen mit Schwefel (RU., PFEIFFER, *Helv.* **9**, 851; RU., VAN V., *A.* **476**, 85) oder beim Erhitzen von Elemen mit Antimonpentasulfid (RU., v. V.). — Öl. Kp_{12}: 150° (RU., PF.). — Liefert mit Quecksilber(II)-acetat eine additionelle Verbindung (RU., v. V.). — Pikrat $C_{14}H_{18}S + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112° (RU., PF.), 110—111° (RU., v. V.). — Styphnat $C_{14}H_{18}S + C_6H_3O_8N_3$. Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 110—111° (RU., PF.).

4. ***Guajol*** $C_{15}H_{26}O$ = $H_2C{<}{CH[C(CH_3)_2\cdot OH]\cdot CH_2\cdot C\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\text{———}CH(CH_3)\text{———}\overset{\|}{C}\text{———}CH_2}{>}CH_2$ (H 105; E I 68). Zur Konstitution vgl. RUZICKA, HAAGEN-SMIT, *Helv.* **14** [1931], 1122; PLATTNER, LEMAY, *Helv.* **23** [1940], 897; PL., MAGYAR, *Helv.* **24** [1941], 191, 1163; **25** [1942], 581. — Zur Um-

wandlung in Guajen (E II 5, 349) durch Kochen mit 85%iger Ameisensäure vgl. a. RUZICKA, PONTALTI, BALAS, *Helv.* 6, 861. — Wirkt stark insekticid (OSHIMA, *Philippine J. Sci.* 15, 361; *C.* 1923 I, 218).

5. ***Cadinol***, Amyrol, $C_{15}H_{26}O$, wahrscheinlich ein Gemisch aus ***4-Oxy-1.6-dimethyl-4-isopropyl-Δ^5-oktahydronaphthalin*** (α-Cadinol, Formel I), ***4-Oxy-1.6-dimethyl-4-isopropyl-Δ^6-oktahydronaphthalin*** (β-Cadinol, Formel II) und wenig ***6-Oxy-1.6-dimethyl-4-isopropyl-Δ^3-oktahydronaphthalin*** (γ-Cadinol,

```
                 CH3                              CH3                              CH3
       CH2     CH                      CH2      CH                       CH2     CH
H2C        CH      CH2          HC         CH       CH2        H2C          CH       CH2
CH3·C      CH      CH2          CH3·C      CH       CH2        HO>C         CH       CH
      CH        C                     CH2        C              CH3    CH2        C
            HO    CH(CH3)2                  HO     CH(CH3)2                       CH(CH3)2
        I.                               II.                              III.
```

Formel III) (E I 66). Zur Konstitution vgl. RUZICKA, STOLL, *Helv.* 7, 94; RU., *Fortsch. Ch., Phys.* 19 [1928], Heft 5, S. 40; J. L. SIMONSEN, The terpenes, Bd. II [Cambridge 1932], S. 564. — *V.* Im Öl der falschen Cubeben (Piper spez.) (HENDERSON, ROBERTSON, *Soc.* 1926, 2812, 2814). Im westindischen Sandelholzöl (v. SODEN, *C.* 1900 I, 858; v. S., ROJAHN, *C.* 1900 II, 1274; DEUSSEN, *J. pr.* [2] 120, 120; RUZICKA, CAPATO, HUYSER, *R.* 47, 378.) — *B.* Beim Erwärmen von Cadinen-bis-hydrochlorid (E II 5, 74) mit Silberacetat in Eisessig auf 70° und Erhitzen des erhaltenen gelben Öls mit methylalkoholischer Kalilauge, neben anderen Produkten (HE., ROB., *Soc.* 125, 1994). Man reinigt das Rohcadinol durch Erhitzen mit Natrium und Isoamylalkohol auf 170° (RU., ST., *Helv.* 7, 99). — Kp_{12}: 155—156°; D_4^{15}: 0,9665; n_D^{15}: 1,5054 (RU., ST.). Die Amyrole und Cadinole der Literatur zeigen stark schwankende Rechtsdrehung, z. B. wird angegeben α_D: +7,7° (RU., ST.), +22° (SEMMLER, JONAS, *B.* 47 [1914], 2073), +27° (v. SODEN, *C.* 1900 I, 858), +36° (v. S., ROJAHN, *C.* 1900 II, 1274); aus einem Handelspräparat von α_D: +29,5° isolierte PAOLINI (*R. A. L.* [5] 31 I, 377) über das Strychninsalz des sauren Phthalsäureesters einen rechtsdrehenden Anteil mit α_D: +72,85°.

Entfärbt Kaliumpermanganat und Bromwasser (HENDERSON, ROBERTSON, *Soc.* 125, 1995). Liefert bei der Ozonspaltung in Petroläther eine Verbindung $C_{15}H_{24}O_2$ (s. u.), eine neutrale Fraktion ($Kp_{0,2}$: 160—175°), die beim Kochen mit Braunstein und verd. Schwefelsäure Trimellitsäure und Mellophansäure gibt, und eine saure Fraktion, aus der man beim Kochen der Silbersalze mit Methyljodid eine Verbindung $C_{16}H_{26}O_4$ (S. 110) erhält (RUZICKA, STOLL, *Helv.* 7, 103). Beim Erhitzen mit Zinkstaub im Rohr auf 300° entsteht l-Cadinen (E II 5, 347) (RU., ST.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Essigester bei 70° Dihydrocadinol (S. 99) (RU., ST.). Gibt mit Brom in Chloroform eine Verbindung $C_{15}H_{25}OBr_3$ (blaßgelbes Öl), die sich am Licht rasch zersetzt (HE., ROB., *Soc.* 125, 1995). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Eisessig-Lösung entsteht Cadinen-bis-hydrochlorid (HE., ROB., *Soc.* 125, 1995).

Verbindung $C_{15}H_{24}O_2$, vielleicht ein Gemisch von 7-Oxy-4-methyl-7-isopropyl-1-acetyl-Bz-hexahydroinden und 7-Oxy-4-methyl-7-isopropyl-2-acetyl-Bz-hexahydroinden, Formel IV und V (?). Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Campher be-

```
              CH3                                      CH3
           CH                                       CH
IV.  H2C       CH——CH2                V.   H2C       CH——   —CH2
     H2C       CH   CH                     H2C       CH        C·CO·CH3
           C       C                              C      CH
   (CH3)2CH   OH   CO·CH3                  (CH3)2CH   OH
```

stimmt. — *B.* Bei der Ozonspaltung von Cadinol in Petroläther, neben anderen Verbindungen (RUZICKA, STOLL, *Helv.* 7, 103). — Öl. Kp_{12}: 180—184°. — Liefert beim Kochen mit 95%iger Ameisensäure eine Verbindung $C_{15}H_{22}O$ (s. u.).

Verbindung $C_{15}H_{22}O$, vielleicht ein Gemisch von 4-Methyl-7-isopropyl-1-acetyl-4.5.8.9-tetrahydro-inden und 4-Methyl-7-isopropyl-2-acetyl-4.5.8.9-tetrahydroinden, Formel VI und VII(?). Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Campher bestimmt. —

```
              CH3                                      CH3
           CH                                       CH
VI.  H2C       CH——CH2               VII.  H2C       CH——   —CH2
     HC        CH   CH                     HC        CH        C·CO·CH3
           C       C                              C      CH
   (CH3)2CH        CO·CH3                     CH(CH3)2
```

B. Beim Kochen der Verbindung $C_{15}H_{24}O_2$ (S. 109) mit 95%iger Ameisensäure (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **7**, 103). — Dünnflüssiges Öl. Kp_{12}: 140—145°. — Addiert Brom in Schwefelkohlenstoff. Liefert beim Kochen mit Braunstein und verd. Schwefelsäure Mellophansäure.

Verbindung $C_{16}H_{26}O_4$. *B.* Aus den bei der Ozonspaltung von Cadinol erhaltenen sauren Spaltprodukten durch Überführung in die Silbersalze und Kochen mit Methyljodid in Äther (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **7**, 105). — Dickflüssiges Öl. $Kp_{0,3}$: 140—145°. — Gibt mit Kaliumjodid die Peroxydreaktion. Addiert Brom in Schwefelkohlenstoff. Gibt bei aufeinanderfolgendem Kochen mit alkoholischer und wäßriger Kalilauge die Verbindung $C_{15}H_{24}O_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{15}H_{24}O_3$, vielleicht 4-Methyl-1-isopropyl-3-[γ-oxo-butyl]-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(2) $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC{<}{CH(CH_3)\text{———}CH_2 \atop C(CO_2H):C[CH(CH_3)_2]}{>}CH_2$(?). *B.* Aus der Verbindung $C_{16}H_{26}O_4$ (s. o.) bei aufeinanderfolgendem Kochen mit alkoholischer und mit wäßriger Kalilauge (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **7**, 105). — $Kp_{0,3}$: ca. 140°. — Ist gegen Brom in Schwefelkohlenstoff ungesättigt.

6. ***Eudesmol***, Machilol, Atractylol, Uncineol $C_{15}H_{26}O$, ***Gemisch von 1.10-Dimethyl-7-[α-oxy-isopropyl]-Δ¹-oktahydronaphthalin*** (α-Eudesmol, Formel I) und ***10-Methyl-7-[α-oxy-isopropyl]-1-methylen-dekahydronaphthalin*** (β-Eudesmol, Formel II) (E I 66; vgl. H 106). Zur Konstitution vgl. RUZICKA,

```
                                  CH3                                              CH2
                                   .                                               ..
                         CH2\ H  / C \                                   CH2\ H  / C \
I. (CH3)2C(OH)·HC/          \C/      \\CH      II. (CH3)2C(OH)·HC/          \C/      \CH2
                 |           |         |                       |           |         |
              H2C\          /C\       /CH2                  H2C\          /C\       /CH2
                  \CH2/      | \CH2/                            \CH2/      | \CH2/
                            CH3                                           CH3
```

CAPATO, *A.* **453**, 62; RU., WIND, KOOLHAAS, *Helv.* **14** [1931], 1132. Zur Identität von Machilol mit Eudesmol vgl. RU., K., W., *Helv.* **14**, 1181. Atractylol ist ein durch andere Sesquiterpenalkohole verunreinigtes Eudesmol (RU., K., W., *Helv.* **14**, 1182). — *V.* Im Holzöl von Machilus Kusanoi (TAKAGI, *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 473, S. 1; *C.* **1921** III, 1082). Im äther. Öl von Melaleuca uncinata R. Br. (BAKER, SMITH, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **41** [1907], 204; PENFOLD, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **59**, 124; *C.* **1927** II, 752), von Leptospermum flavescens (P., *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **55** [1921], 178; *Perfum. essent. Oil Rec.* **13**, 84; *C.* **1922** III, 627), von Baeckea Gunniana var. latifolia F. v. M. (P., *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **59**, 354; *C.* **1927** II, 754), von Baeckea brevifolia DC. (P., *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **61**, 289; *C.* **1929** I, 947), aus Blättern und Zweigen von kultiviertem Eucalyptus Macarthuri (P., *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **60**, 57; *C.* **1928** I, 2508); von Eucalyptus nova-anglica D. et Maid. (BRIGGS, SHORT, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 323 T; *C.* **1929** I, 1215), von Eucalyptus mircantha und Eucalyptus haemastoma (P., MORRISON, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **61**, 275, 278; *Perfum. essent. Oil Rec.* **19**, 46; *C.* **1928** I, 2019; **1929** I, 948), von Eucalyptus viminalis Lab. und Eucalyptus Maideni F. v. M. (RUTOWSKI, WINOGRADOWA, *Trudy chim. farm. Inst.* **17**, 54, 57, 66, 68; *C.* **1927** II, 1311) und von Atractylis ovata Thunbg. (GADAMER, AMENOMIYA, *Ar.* **241** [1903], 23; vgl. TAKAGI, HONGO, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 509, S. 3; *C.* **1925** I, 1750). — Reindarstellung aus den hochsiedenden Anteilen des Öles von Eucalyptus Macarthuri: RUZICKA, CAPATO, *A.* **453**, 72.

Physikalische Eigenschaften eines Präparats aus Machilus Kusanoi: F: 79—80°; Kp_{14}: 160°; $[\alpha]_D^{25}$: +42,87° (TAKAGI, *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 473, S. 1; **1924**, Nr. 514, S. 1); aus Leptospermum flavescens: F: 81°: K_{10}: 156; $[\alpha]_D^{20}$: +38,9° (Chloroform; c = 14) (PENFOLD, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **55** [1921], 179); aus Melaleuca uncinata: F: 81—82°; Kp_{10}: 155—156°; $[\alpha]_D^{20}$: +33,4° (Chloroform) (P., *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **59**, 126; *C.* **1927** II, 752). — Die Lösung in Benzol liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung α- und β-Dioxydihydroeudesmol (Syst. Nr. 576) (T., *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 473, S. 7, 8; **1924**, Nr. 514, S. 1; *C.* **1921** III, 1083). Entfärbt Brom in Eisessig oder Aceton (T., *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 473, S. 1). Liefert bei der Ozonspaltung in Petroläther bei 0° 10-Methyl-2-[α-oxy-isopropyl]-dekalon-(8) und andere Verbindungen (RUZICKA, CAPATO, *A.* **375**, 66, 74; vgl. RU., WIND, KOOLHAAS, *Helv.* **14** [1931], 1135, 1141). Beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure entsteht Eudesmen (RU., CA., *A.* **453**, 73). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 180—250° wenig Eudalin (RU., MEYER, MINGAZZINI, *Helv.* **5**, 361; TAKAGI, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 514, S. 4). — Die Lösung in Acetanhydrid gibt auf Zusatz von konz. Schwefelsäure eine violette Färbung, die beim Aufbewahren über Blau in Grün übergeht (T., *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 473, S. 2).

7. ***1-Cyclopentyl-2-[2-oxy-cyclopentyl]-cyclopentan (?)*** $C_{15}H_{26}O$ =

```
H2C·CH2\                                CH2———CH2
H2C·CH2/CH·HC————————CH·HC<          |       (?).
            |           |      CH(OH)·CH2
           H2C·CH2·CH2
```

B. Neben anderen Produkten durch schnelles Eintragen von Natrium in eine feuchte ätherische Lösung von Cyclopentanon (ZELINSKY, TITZ, FATEJEW, *B.* **59**, 2581). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 76—77°.

8. ***Ledol, Ledumcampher*** $C_{15}H_{26}O$, wahrscheinlich Formel I oder II (H 106; E I 68). Zur Konstitution vgl. KOMPPA, *Norske Vid. Selsk. Skr.* **1933**, Nr. 1, S. 6, 15; *C.* **1933** II, 3121;

```
        (CH3)2CH                                  (CH3)2CH
            |                                         |
I.   H2C——CH——C(H)——CH——CH·CH3         II.   H2C——CH——C<CH2>CH·CH3
      |         |   /      |                   |         |  \     |
     H2C——C——C   CH2——CH2                    H2C——C——C———CH——CH2
        HO  CH3                                 HO  CH3  H
```

KOMPPA, NYMAN, *C. r. Trav. Carlsberg* **22**, 274; *C.* **1938** II, 326. — *V.* Im äther. Öl von Eriostemon myoporoides DC. (PENFOLD, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **59**, 209; *C.* **1927** II, 753). — F: 104° (P.). $[\alpha]_D^{20}$: +28,0° (in Chloroform; c = 10) (P.).

9. ***α-Caryophyllenalkohol, α-Isocaryophyllenalkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *B.* Neben β-Caryophyllenalkohol bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in Äther auf Caryophyllen (Kp_{13}: ca. 130°; $[\alpha]_D$: —8,2°) bei 0—10° (ASAHINA, TSUKAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 484, S. 3; **49**, 186; *C.* **1922** III, 826; **1930** I, 2571; DEUSSEN, *J. pr.* [2] **114**, 120; HENDERSON, MCCRONE, ROBERTSON, *Soc.* **1929**, 1370). — Blättchen (aus Petroläther). F: 117° (A., Ts.), 116—117° (D.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (A., Ts.). Ist optisch-inaktiv (A., Ts.). — Ist in Aceton-Lösung gegen Permanganat beständig (A., Ts.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 180° (A., Ts.).

10. ***β-Caryophyllenalkohol, Caryophyllenhydrat, β-Isocaryophyllenalkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ (H 105; E I 68). *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure in Äther auf Caryophyllen (Kp_{13}: ca. 130°; $[\alpha]_D$: —8,2°) bei 0—10°, neben α-Caryophyllenalkohol (ASAHINA, TSUKAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 484, S. 2; *C.* **1922** III, 826; DEUSSEN, *J. pr.* [2] **114**, 120; HENDERSON, MCCRONE, ROBERTSON, *Soc.* **1929**, 1370). Durch Zersetzung der aus β-Caryophyllen (E II 5, 353) und Chromylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Additionsverbindung $C_{15}H_{24} + 2{,}5CrO_2Cl_2$ mit Wasser, neben anderen Verbindungen (GIBSON, ROBERTSON, SWORD, *Soc.* **1926**, 165). Durch Einw. von Eisessig und verd. Schwefelsäure auf β-Caryophyllen bei 80—100° (HENDERSON, ROBERTSON, KERR, *Soc.* **1926**, 66). Durch Verseifung des Formiats (s. u.) (ROBERTSON, KERR, HENDERSON, *Soc.* **127**, **1946**) oder des Acetats (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge (H., R., K., *Soc.* **1926**, 69). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94—95° (A., Ts.), 95° (D.), 96° (R., K., H., *Soc.* **127**, 1946). $[\alpha]_D^{19}$: —5,9° (D.); $[\alpha]_D$: —5,8° (Alkohol; c = 5) (A., Ts.). Mit Wasserdampf flüchtig (D.). — Beständig gegen 30%iges Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 55°, gegen Permanganat-Lösung und gegen Brom in Chloroform (H., R., K., *Soc.* **1926**, 67). Liefert bei der Einw. von Phosphorpentoxyd bei 96° Cloven (E II 5, 356) und Isocloven (E II 5, 356); bei mehrfachem Erhitzen mit Phosphorpentoxyd erhält man nur Cloven (HENDERSON, MCCRONE, ROBERTSON, *Soc.* **1929**, 1371). — Das Phenylurethan schmilzt bei 135° (A., Ts.).

Formiat $C_{16}H_{26}O_2 = C_{15}H_{25}\cdot O\cdot CHO$ (H 105). *B.* Aus β-Caryophyllen bei mehrtägigem Kochen mit Ameisensäure (ROBERTSON, KERR, HENDERSON, *Soc.* **127**, 1945). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 141—145° (R., K., H.). D_4^{17}: 1,024 (HENDERSON, ROBERTSON, KERR, *Soc.* **1926**, 64). n_D^{20}: 1,4967 (R., K., H.); n_D^{17}: 1,4998 (H., R., K.). $[\alpha]_{546}^{17}$: —10,46° (R., K., H.). — Liefert bei der Verseifung β-Caryophyllenalkohol (R., K., H.).

Acetat $C_{17}H_{28}O_2 = C_{15}H_{25}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 105). *B.* Durch Kochen von Chlordihydrocaryophyllen (E II 5, 117) mit Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat (HENDERSON, ROBERTSON, KERR, *Soc.* **1926**, 64, 69). — Krystalle. F: 40°. Kp_{10}: 149—152°. D_4^{17}: 1,003. n_D^{17}: 1,4919. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Petroläther. — Liefert bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge β-Caryophyllenalkohol.

Chromat $C_{30}H_{50}O_4Cr = (C_{15}H_{25}O)_2CrO_2$. *B.* Aus den Komponenten in Petroläther (DEUSSEN, *J. pr.* [2] **114**, 121). — Rote Tafeln (aus Petroläther). F: 116° (Zers.). Zersetzt sich bald an feuchter Luft.

11. ***Caryophyllol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Silberacetat auf β-Caryophyllen-bis-hydrochlorid (E II 5, 75) in Eisessig und nachfolgende Verseifung mit warmer verdünnter methylalkoholischer Kalilauge (HENDERSON, ROBERTSON, KERR, *Soc.* **1926**, 67). —

Kp_{10}: 142—150°. D_4^{17}: 0,9632. n_D^{17}: 1,5015. — Ist gegen alkal. Permanganat-Lösung ungesättigt. Gibt bei Einw. von Brom in Chloroform bei 0° ein öliges **Dibromid** $C_{15}H_{26}OBr_2$, das sich am Licht allmählich zersetzt. Reagiert nicht mit Phthalsäureanhydrid und Phenylisocyanat. Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid einen nicht näher beschriebenen Kohlenwasserstoff.

12. ***Isoclovenalkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *B.* Aus dem Acetat beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge oder beim Aufbewahren einer Lösung in Essigester an feuchter Luft (HENDERSON, MCCRONE, ROBERTSON, *Soc.* **1929**, 1372). — Krystalle (aus Essigester). F: 98°. $[\alpha]_D^8$: +227° (Alkohol; c = 0,6). — Addiert kein Brom. Spaltet beim Erwärmen mit Acetanhydrid Wasser ab.

Acetat $C_{17}H_{28}O_2 = C_{15}H_{25}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Silberacetat auf Isoclovenhydrochlorid (E II **5**, 117) in Eisessig (HENDERSON, MCCRONE, ROBERTSON, *Soc.* **1929**, 1372). — Krystalle (aus Essigester). F: 25—26°.

13. ***Sesquiterpenalkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus l-Linalool.*** *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man l-Linalool mit japanischer saurer Erde auf 159° erhitzt (ONO, TAKEDA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 16; *C.* **1927** I, 2071). — Kp_{20}: 187—190°. $D_4^{21,5}$: 0,9020. n_D^{20}: 1,4942.

14. ***Dihydrocyperol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *B.* Durch Hydrierung von Cyperol (Syst. Nr. 533) in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat (KIMURA, OTANI, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 130; *C.* **1929** I, 250). — Kp_{10}: 145—148°.

15. ***Cubebol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *V.* Im Öl der falschen Cubeben (Piper spec.); man reinigt das Rohprodukt über den Carbanilsäureester (HENDERSON, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2815). — F: 61—62°. Im Vakuum sublimierbar. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schon die Dämpfe von Äther oder Ligroin wirken lösend. — Liefert mit Brom in Chloroform bei 0° unter Blaufärbung ein öliges **Dibromid** $C_{15}H_{26}OBr_2$, das sich am Licht rasch zersetzt. Die Lösung in Äther oder Eisessig gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff eine rote Färbung, aber kein beständiges Hydrochlorid. — **Phenylurethan.** F: 186°. $[\alpha]_{546}^{19}$: +58,9° (Chloroform; p = 5).

16. ***Cedrol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ (H 104; E I 67). Zur Konstitution vgl. die im Artikel Cedren (E II **5**, 350) angegebene Literatur. — *V.* In den äther. Ölen der Hölzer der Fútschou-Zeder (Cunninghamia sinensis R. Br.) oder der Randai-Zeder (Cunninghamia konishii Hayata) (OSHIMA, *Philippine J. Sci.* **15**, 363; *C.* **1923** I, 218), von Juniperus chinensis L. (UCHIDA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 191 B; *C.* **1928** II, 2198) und von Juniperus procera Hochst. (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel*, Okt. **1911**, 105; *C.* **1911** II, 1804; MACCULLOCH, *J. Soc. chem. Ind.* **38**, 364 T; *C.* **1920** I, 267). Im äther. Öl der Zweige und Nadeln von Juniperus excelsa MB (RUTOWSKI, WINOGRADOWA, *Trudy chim.-farm. Inst.* **17**, 150; *C.* **1927** II, 1311; PIGULEWSKI, LOWJAGIN, *Trudy chim.-farm. Inst.* **17**, 158; *C.* **1927** II, 1311). Cedrolgehalt von Zedernholz-Sägemehl: RABAK, *Am. Perfumer* **23**, 727; *C.* **1929** I, 2710. — Ist sublimierbar (OSHIMA). Löslich in Äther, Chloroform, Petroläther und Isoamylalkohol (O.). — Ist ein Schutzmittel gegen Termiten (O.). — Gibt mit Antimonpentachlorid in Chloroform eine rote Färbung (STEINLE, KAHLENBERG, *J. biol. Chem.* **67**, 462).

17. ***Sesquiterpenalkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus Cypressenöl.*** *V.* In den höchstsiedenden Anteilen des äther. Öls aus Blättern und jungen Zweigen der echten Cypresse (Cupressus sempervirens L.) (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel*, April **1913**, 45; *C.* **1913** I, 1973). — Kp_{4-5}: 136—138°. — Geht beim Erwärmen mit starker Ameisensäure in einen Kohlenwasserstoff über.

18. ***Sesquiterpenalkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus Chamaecyparis obtusa.*** *V.* Im äther. Öl der Blätter von Chamaecyparis obtusa Endl. (UCHIDA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 160 B; *C.* **1928** II, 1577). — Kp: 290—295. D_{15}^{15}: 0,9607. n_D^{20}: 1,5020. $[\alpha]_D$: +18,0° (Chloroform; p = 7).

19. ***Sesquiterpenalkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus Chamaecyparis pisifera.*** *V.* Im äther. Öl der Blätter von Chamaecyparis pisifera Endl. (UCHIDA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 158 B; *C.* **1928** II, 1577). — Kp: 290—300°. n_D^{24}: 1,5002.

20. ***Sesquiterpenalkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus Cymbopogon caesius.*** *V.* Im äther. Öl der Blüten und Blätter von Cymbopogon caesius Stpf. (MOUDGILL, *J. indian chem. Soc.* **2**, 31; *C.* **1926** I, 515). — Kp_{14}: 147—149°. Optisch inaktiv. — Läßt sich nur schwer acetylieren.

21. ***Sesquiterpenalkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus Salvia Sclarea.*** *V.* Im äther. Öl von Salvia Sclarea L. (VOLMAR, JERMSTAD, *C. r.* **186**, 518; J., *Riechstoffind.* **1927**, 183; *C.* **1927** II, 2722). — Flüssigkeit. Kp_1: 169—178°. D^{15}: 0,9841. n_D^{20}: 1,5138. $[\alpha]_D^{20}$: +24,8°.

22. ***Sesquiterpenalkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus Cubebenöl.*** *V.* Im Cubebenöl (ELZE, *Riechstoffind.* **3**, 193; *C.* **1929** I, 156). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°. Kp_{760}: 275—280° (geringe Wasserabspaltung). Ist optisch-inaktiv. — Ist indifferent gegen kalte Permanganat- und Chromsäure-Lösung.

23. ***Maticocampher*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. THOMS, *Arbeiten aus dem pharm. Inst. der Univ. Berlin* **2** [1904], 125; *Apoth. Ztg.* **19**, 772; *C.* **1904** II, 1125; BÖHME, *Ar.* **1940**, 377. — *V.* In den hochsiedenden Anteilen des „alten" Maticoöls, des äther. Öls der Blätter verschiedener Piper-Arten (F. A. FLÜCKIGER, Pharmakognosie, 2. Aufl. [Berlin 1883], S. 707; KÜGLER, *B.* **16** [1883], 2841). Aus „neuem" Maticoöl konnte Maticocampher nicht erhalten werden (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel*, Okt. **1898**, 37; FROMM, VAN EMSTER, *B.* **35** [1902], 4347; THOMS, *Ar.* **242** [1904], 342; **247** [1909], 612; vgl. E. GILDEMEISTER, F. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., 2. Band [Leipzig 1929], S. 469). — Krystalle. Trigonal trapezoedrisch (HINTZE, *Ann. Phys.* **157** [1876], 127; FL.; vgl. P. GROTH, Chemische Krystallographie, Teil 3 [Leipzig 1910], S. 762). Geruch- und geschmacklos (KÜGLER). F: 94° (KÜ.). D^{15}: 1,080 (TRAUBE, *Z. Kr.* **30** [1899], 403); Dichte D_4^t zwischen 108° (0,924) und 135° (0,845): TR., *Z. Kr.* **22** [1894], 49. Optisches Drehungsvermögen der Krystalle von 1 mm Plattendicke: α_D: —2,1° (HI.), —1,9° (TR., *Z. Kr.* **30**, 403); Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ von geschmolzenem Maticocampher zwischen 108° (—28,5°) und 135° (—28,2°): TR., *Z. Kr.* **22**, 49; $[\alpha]_D^{19}$: —26,3° (Alkohol; p = 10) (TH.); $[\alpha]_D$: —29° (Alkohol; p = 6) (WYROUBOFF, *J. Phys. théor. appl.* [3] **3** [1894], 453), —28,7° (Chloroform; p = 10) (TRAUBE, *Z. Kr.* **22**, 50). Rotiert auf Wasser (KÜGLER, *B.* **16**, 2842). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther (KÜ.). — Bei 1—2-stdg. Kochen mit 50%iger Schwefelsäure entsteht ein nicht rein erhaltenes blaues Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Kp: 256—262°) (THOMS, *Arbeiten aus dem pharm. Inst. der Univ. Berlin* **2** [1904], 125; *C.* **1904** II, 1125). — Färbt sich mit Schwefelsäure erst gelb, dann rot und schließlich violett (FLÜCKIGER; KÜGLER).

24. ***Sesquiterpenalkohole*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus Campheröl, Sesquicamphenole*** (vgl. E I 68, Nr. 18). Zur Konstitution vgl. KOMATSU, FUJIMOTO, TANAKA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **14**, 149; *C.* **1931** II, 3468. — *V.* Die nachstehend beschriebenen Alkohole finden sich in der über die Benzoylderivate gereinigten Sesquiterpenalkohol-Fraktion des Campheröls (Kp_{12}: 155—160°); man erhält durch Kochen mit Phthalsäureanhydrid in Benzol und Verseifung des entstandenen sauren Phthalats mit alkoh. Kalilauge das primäre, durch Erhitzen des in siedendem Benzol unverestert gebliebenen Anteils mit Phthalsäureanhydrid auf 130° und Verseifung des entstandenen Phthalats das sekundäre Sesquicamphenol; das tert. Sesquicamphenol wird aus den unveresterten Rückständen nach Entfernung des überschüssigen Phthalsäureanhydrids mit alkoh. Kalilauge durch Destillation isoliert; primäres Sesquicamphenol kann auf die angegebene Weise auch aus der rohen Sesquiterpenalkohol-Fraktion (Kp_{12}: 140—170°) isoliert werden (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **7**, 266, 268, 270).

a) Primäres Sesquicamphenol. Öl. Kp_{12}: 156—159° (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **7**, 267). D_4^{14}: 0,9566; D_4^{18}: 0,9568. n_D^{14}: 1,5020; n_D^{18}: 1,5045. α_D: +2,2°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Essigester einen Alkohol $C_{15}H_{28}O$ (Kp_{12}: 152—153°; D_4^{20}: 0,9150; n_D^{20}: 1,4755).

b) Sekundäres Sesquicamphenol. Dickflüssiges Öl. Kp_{12}: 160—162° (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **7**, 268). D_4^{20}: 0,9720. n_D^{20}: 1,5066. $[\alpha]_D$: —5,2°. — Spaltet beim Erhitzen mit 85%iger Ameisensäure auf 120° wenig Wasser ab. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Essigester einen Alkohol $C_{15}H_{28}O$ (Kp_{12}: 150—152°; D_4^{15}: 0,9510; n_D^{15}: 1,4892), der bei der Oxydation mit Chromsäure und bei der Dehydrierung mit Schwefel keine definierten Produkte liefert.

c) Tertiäres Sesquicamphenol. Dickflüssiges Öl. Kp_{12}: 156° (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **7**, 270). D_4^{20}: 0,9665. n_D^{20}: 1,5050. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel Eudalin und Cadalin.

25. ***Caparrapiol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *V.* Im Caparrapiöl, dem aus Stammverletzungen ausfließenden Öl von Nectandra Caparrapi (TAPIA, *Bl.* [3] **19** [1898], 642). — Flüssig. Eigenschaften eines Präparats aus farblosem Öl: Kp_{757}: 260°; D: 0,9146; n_D: 1,4843; $[\alpha]_D$: —18,6°. Eigenschaften eines Präparats aus dunkel gefärbtem Öl: Kp_{757}: 260°; Kp_{40-45}: 180—185°; D^{15}: 0,8915; n_D^{15}: 1,4811; $[\alpha]_D$: +10,3°. — Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd entsteht Caparrapen (H **5**, 468).

26. ***Alkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus Copaivabalsam.*** Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (VAN ITALLIE, NIEUWLAND, *Ar.* **242** [1904], 542). — *V.* Im Surinam-Copaivabalsam (v. IT., N., *C.* **1906** I, 1893; *Ar.* **244** [1906], 162) und dessen äther. Öl (v. IT., N., *C.* **1904** II, 1223; *Ar.* **242**, 542). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 115°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser; optisch-inaktiv

(v. It., N., *C.* **1904** II, 1223; *Ar.* **242**, 542, 544). — Liefert mit wasserfreier Ameisensäure ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (H 5, 468) (v. It., N., *C.* **1906** I, 1893; *Ar.* **244**, 163).

27. ***Galipol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. Zur Bezeichnung vgl. Beckurts, Troeger, *Ar.* **236** [1898], 408. — *V.* Im Angosturarindenöl, dem äther. Öl der Rinde von Cusparia trifoliata Engl. (B., T., *Ar.* **235** [1897], 526; **236** [1898], 392). – Ein ziemlich reines Präparat, das einmal durch Fraktionierung des rohen Öls unter gewöhnlichem Druck als gelbliches, ziemlich leicht bewegliches Öl von aromatischem Geruch erhalten werden konnte, zeigte den Siedepunkt 264—265°; D^{20}: 0,9270; n_D: 1,5062. Optisch inaktiv. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Sehr unbeständig; spaltet schon in der Wärme Wasser ab.

28. ***Maalialkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *V.* Im Maaliharzöl (Schimmel & Co., *Ber. Schimmel*, Oktober **1908**, 79; *C.* **1909** I, 23), das von Canarium samoense Engl. stammt (Thoms, *Apoth.-Ztg.* **16** [1901], 822). — Nadeln (aus 70%igem Alkohol oder Petroläther). F: 106°; Kp: ca. 260°; leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: +18,3° (Sch. & Co.). — Beim Erwärmen mit konz. Ameisensäure entsteht ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (H 5, 470) (Sch. & Co.). Liefert beim Erwärmen mit 15%iger wäßriger Chromsäure-Lösung einen Chromsäureester $C_{30}H_{50}O_4Cr = (C_{15}H_{25}\cdot O)_2CrO_2$ (rote Nadeln; F: 111°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln) (Sch. & Co.; vgl. E. Gildemeister, F. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., 3. Bd. [Leipzig 1931], S. 193).

29. ***Gurjuresinol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (Tschirch, Weil, *Ar.* **241** [1903], 388; vgl. jedoch Vesterberg, *A.* **428**, 246). — *V.* Im Bodensatz von Gurjunbalsam, den Harzen verschiedener Dipterocarpus-Arten (Tsch., W., *Ar.* **241**, 385). — Krystalle (aus Alkohol, Petroläther oder Aceton). F: 132° (Tsch., W.). Löslich in Alkohol, Aceton, Petroläther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Kalilauge (Tsch., W.). Optisch-inaktiv (Tsch., W.). Reagiert gegen Lackmus neutral (Tsch., W.).

Acetat $C_{17}H_{28}O_2 = C_{15}H_{25}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von Gurjuresinol mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (Tschirch, Weil, *Ar.* **241** [1903], 388). — Nadeln (aus Eisessig). F: 96°.

30. ***Sesquiterpenalkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus dem Öl von Eucalyptus Globulus*** (vgl. H 106; E I 68). *V.* Im Nachlauf des Öles von Eucalyptus Globulus Lab. (Ruzicka, Pontalti, Balas, *Helv.* **6**, 861). — Wurde nicht rein erhalten. Öl. Kp_{12}: 150° bis 160°. D_4^{18}: 0,9879. — Liefert beim Kochen mit 85%iger Ameisensäure und Erhitzen des entstandenen Sesquiterpens mit Schwefel Cadalin.

31. ***Echinopanacol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *V.* Im äther. Öl der Wurzel von Echinopanax horridus Decne et Planch (Kariyone, Morotomi, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 95; *C.* **1927** II, 2405). — Kp_{11}: 150—155°. D_4^{19}: 0,9022. n_D^{18}: 1,4857. $[\alpha]_D^{19}$: +8,5°. — Liefert bei der katalytischen Reduktion Tetrahydroechinopanacol (Kp_5: 105—110°).

32. ***Carotol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$. *V.* Im äther. Öl der Samen von Daucus Carota L. (Asahina, Tsukamoto, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 525, S. 1; **1926**, Nr. 538, S. 98; *C.* **1926** I, 1820; **1927** I, 1843). — Zur Isolierung schüttelt man das Öl mit Quecksilberacetat-Lösung in Äther, trennt vom ausgefallenen Mercuroacetat, schüttelt die äther. Lösung mit Alkalilauge, reinigt die basische Quecksilberverbindung (F: 203°) über das Chlorid (F: 194°; Nitrat, F: 153—155°; Sulfat, F: 135—140°) und leitet in die alkoh. Lösung des Chlorids Schwefelwasserstoff ein. — Leicht bewegliche Flüssigkeit. $Kp_{1,5}$: 109°. D_4^{15}: 0,9646. n_D^{15}: 1,4912. $[\alpha]_D$: +27,9° (Alkohol; c = 15). — Liefert mit Permanganat Dioxycarotol (s. u.). Gibt mit Brom in Eisessig Carotoldibromid (s. u.).

Dioxycarotol $C_{15}H_{28}O_3 = C_{15}H_{25}(OH)_3$ (?). *B.* Bei der Oxydation von Carotol mit Permanganat (Asahina, Tsukamoto, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 525, S. 3; *C.* **1926** I, 1820). — Blättchen oder Nadeln. F: 142°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Petroläther, leicht in Chloroform, Aceton und Alkohol. $[\alpha]_D$: —2,4°. — Liefert beim Benzoylieren in Pyridin ein Monobenzoat (Blättchen; F: 83—83,5°; $[\alpha]_D$: +27,4°).

Carotoldibromid, „Dibromcarotol" $C_{15}H_{26}OBr_2 = C_{15}H_{23}Br_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Carotol in Eisessig (Asahina, Tsukamoto, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 525, S. 3; *C.* **1926** I, 1820). — Prismen. F: 58,5°. Löslich in Äther und Petroläther. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit Silberbenzoat und nachfolgendem Verseifen mit alkoh. Kalilauge Daucol (s. u.).

Daucol $C_{15}H_{26}O_2$. *V.* Im äther. Öl der Samen von Daucus Carota L. (Richter, *Ar.* **247** [1909], 404). — *B.* Bei kurzem Erhitzen von Carotoldibromid (s. o.) mit Silberbenzoat und nachfolgender Verseifung mit alkoh. Kalilauge (Asahina, Tsukamoto, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 525, S. 3; *C.* **1926** I, 1820). — Krystalle. F: 118,5° (A., Ts.), 115—116° (R.). Sublimiert unzersetzt (R.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (A., Ts.). Leicht löslich in organischen

Lösungsmitteln, schwerer in verd. Alkohol; unlöslich in Wasser (R.). $[\alpha]_D$: —15,1° (A., Ts.); $[\alpha]_D^{14}$: —17,1° (absol. Alkohol; p = 10) (R.). — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid Acetyldaucol $C_{17}H_{28}O_3$ [F: 79° (R.), 81,3° (A., Ts.).]

33. ***Sesquiterpenalkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus dem Öl von Hedeoma pulegioides.*** *V.* Im äther. Öl von Hedeoma pulegioides (L.) Pers. in geringer Menge (Barrowcliff, *Soc.* **91** [1907], 885). — Kp: 300—310°. D_{20}^{20}: 0,9259. $[\alpha]_D$: +12,8°. Bei der Destillation über Phosphorpentoxyd entsteht ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (H **5**, 470).

34. ***Sesquiterpenalkohol*** $C_{15}H_{26}O$ (?) $= C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus Ysopöl.*** *V.* In geringer Menge im Ysopöl (Ruzicka, Pontalti, Balas, *Helv.* **6**, 857). — Wurde nicht rein erhalten. Dickflüssiges grünliches Öl. Kp_{12}: 150—152°. — Liefert beim Kochen mit 85%iger Ameisensäure und Erhitzen des entstandenen Sesquiterpens mit Schwefel Cadalin.

35. ***Patschulialkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ (H 106; E I 68). Liefert beim Erhitzen mit Ameisensäure ein nicht näher beschriebenes Sesquiterpen (Ruzicka, Stoll, *Helv.* **6**, 855).

36. ***Sesquiterpenalkohol*** $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25}\cdot OH$ ***aus Kamillenöl.*** *V.* In deutschem Kamillenöl (Ruzicka, Rudolph, *Helv.* **11**, 257). — Dickflüssiges Öl. Kp_{15}: 150—160°. D_4^{19}: 0,9947. n_D^{19}: 1,5024. — Wird durch Erhitzen mit Schwefel dehydriert.

9. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{28}O$.

1. ***4-Oxy-1-cyclohexyl-dekahydronaphthalin, 4-Cyclohexyl-dekalol-(1)*** $C_{16}H_{28}O$, Formel I. *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 4-Cyclohexyl-naphthol-(1) in Gegenwart von Nickel in Hexahydrotoluol bei 210° und 87 Atm. Druck (Alberti, *A.* **450**, 312). — Nadeln (aus Hexahydrotoluol). F: 166—167°. Schwer löslich in Ligroin und Petroläther, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

```
                         C6H11                                   OH
        CH2       CH                               CH2      CH
I.  H2C     CH       CH2          II.   H2C           CH       CH·C6H11
    H2C     CH       CH2                H2C           CH       CH2
        CH2       CH                               CH2      CH2
                  OH
```

2. ***1-Oxy-2-cyclohexyl-dekahydronaphthalin, 2-Cyclohexyl-dekalol-(1)*** $C_{16}H_{28}O$, Formel II.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Bei der Hydrierung von 2-Cyclohexyl-naphthol-(1) in Gegenwart von Nickel in Hexahydrotoluol unter 25 Atm. Druck bei 180° (Alberti, *A.* **450**, 312). — Nadeln (aus Petroläther + Hexahydrotoluol). F: 156—157°. Schwer löslich in Ligroin, Hexahydrotoluol und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid und nachfolgender Druckhydrierung in Gegenwart von Nickel 2-Cyclohexyl-dekalin.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Bei der Hydrierung von 2-Cyclohexyl-naphthol-(1) in Gegenwart eines regenerierten Nickel-Katalysators in Hexahydrotoluol unter 26 Atm. Druck bei 215° (Alberti, *A.* **450**, 313). — Tafeln (aus Petroläther). F: 120—121°. Schwer löslich in kaltem Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Zinkchlorid und nachfolgender Druckhydrierung in Gegenwart von Nickel 2-Cyclohexyl-dekalin.

3. ***3-Oxy-2-cyclohexyl-dekahydronaphthalin, 3-Cyclohexyl-dekalol-(2)*** $C_{16}H_{28}O$, s. nebenstehende Formel.

```
        CH2       CH2
H2C         CH        CH·C6H11
H2C         CH        CH·OH
        CH2       CH2
```

a) Höherschmelzende Form. *B.* Entsteht neben der niedrigerschmelzenden Form und harzigen Produkten bei der Hydrierung von 3-Cyclohexyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2) in Gegenwart von Nickel unter 30 Atm. Druck bei 215°; man reinigt über die Acetylverbindungen und trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther (Alberti, *A.* **450**, 317). — Tafeln (aus Petroläther). F: 116—117°. Schwerer löslich in Petroläther als die niedrigerschmelzende Form. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid 2-Cyclohexyl-Δ^2 (oder Δ^3)-oktalin.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Plättchen (aus Petroläther). F: 99—100° (Alberti, *A.* **450**, 317). — Ziemlich schwer löslich in kaltem Petroläther, leicht in allen übrigen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid 2-Cyclohexyl-Δ^2 (oder Δ^3)-oktalin.

4. ***6-Oxy-2-cyclohexyl-dekahydronaphthalin, 6-Cyclohexyl-dekalol-(2)*** $C_{16}H_{28}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Cyclohexyl-naphthol-(2) durch katalytische Hydrierung bei 215° unter 30 Atm. Druck (Alberti, *A.* **450**, 316). — Schüppchen (aus Petroläther). F: 114—115°. Schwer löslich in kaltem Petroläther.

```
           CH2       CH2
   H2C         CH        CH·C6H11
HO·HC          CH        CH2
           CH2       CH2
```

10. 2-Oxy-1.3-dicyclohexyl-cyclohexan, 1.3-Dicyclohexyl-cyclohexanol-(2) $C_{18}H_{32}O$, s. nebenstehende Formel.

C_6H_{11}; $H_2C \diagup^{CH} \diagdown CH \cdot OH$; $H_2C \diagdown_{CH_2} \diagup CH \cdot C_6H_{11}$

a) Feste Form. *B.* Entsteht neben der flüssigen Form bei der Hydrierung von 1.3-Dicyclohexyl-cyclohexanon-(2) in Gegenwart von Nickel in Hexahydrotoluol bei 180—190° (SCHRAUTH, WEGE, DANNER, *B.* **56**, 266). — Nadeln (aus Hexahydrotoluol). F: 117°. Leicht löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Tetralin und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Benzin und Hexahydrotoluol. — Beständig gegen Permanganat. Liefert beim Erhitzen mit geschmolzenem Zinkchlorid auf 200—210° 1.3-Dicyclohexyl-cyclohexen-(1).

b) Flüssige Form. *B.* s. o. bei der festen Form. — Stark viscoses Öl. Kp_{17}: 220—221°; Kp_{11}: 211—215° (SCHRAUTH, WEGE, DANNER, *B.* **56**, 265, 266). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Benzin. — Beständig gegen Permanganat in Alkohol. Wandelt sich beim Aufbewahren sehr langsam in die feste Form um. Gibt beim Erhitzen mit frisch geschmolzenem Zinkchlorid auf 200—210° 1.3-Dicyclohexyl-cyclohexen-(1).

Acetat $C_{20}H_{34}O_2 = C_{18}H_{31} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung beider Formen des 1.3-Dicyclohexyl-cyclohexanols-(2) (SCHRAUTH, WEGE, DANNER, *B.* **56**, 266). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht einheitlich und ist daher wahrscheinlich als Gemisch der möglichen cis- und trans-Isomeren anzusehen. Leicht löslich in Äther, Benzol, Tetralin, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester.

11. Tricyclohexylcarbinol, Perhydrotriphenylcarbinol $C_{19}H_{34}O = (C_6H_{11})_3C \cdot OH$. *B.* In geringer Ausbeute durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine äther. Lösung von Cyclohexylmagnesiumchlorid und nachfolgende Zersetzung mit verd. Schwefelsäure, neben viel Hexahydrobenzoesäure und weniger Dicyclohexylketon (ZELINSKY, GAWERDOWSKAJA, *B.* **60**, 714; Ж. **59**, 420). — Krystalle (aus Toluol). F: 81.5°. Kp_{10}: 208°. — Liefert mit bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad Tricyclohexylmethylbromid. Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure einen Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{34}$ (dicke Flüssigkeit; Kp: 340—345°). [AMMERLAHN]

4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Oxybenzol, Phenol $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$ (H 110; E I 70).

Vorkommen und Bildung.

Über das Vorkommen von Phenol im menschlichen und tierischen Organismus vgl. H. OHLE in K. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. I [Jena 1924], S. 109. Gehalt des menschlichen Blutes an freiem und verestertem Phenol bei Niereninsuffizienz: BECHER, TÄGLICH, *Zbl. inn. Med.* **46**, 356; *C.* **1925** II, 79. Über das Vorkommen von Phenol im menschlichen Blut unter normalen und pathologischen Bedingungen vgl. ferner BE., LITZNER, T., *Münch. med. Wschr.* **72**, 1676; *Z. klin. Med.* **104**. 195; *C.* **1926** I, 427; II, 3067. — Phenol findet sich im Torfgasteer (BÖRNSTEIN, KARTZOW. *Z. ang. Ch.* **37**, 303). Im Braunkohlen-Generatorteer (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**. 155; FREJKA, HAUK, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 291; *C.* **1928** I, 1121). Zum Vorkommen im Steinkohlen-Urteer (E I 70) vgl. noch MORGAN, SOULE, *Chem. met. Eng.* **26**, 927; *C.* **1922** IV, 853; SCHÜTZ, *B.* **56**, 167, SCH., BUSCHMANN, WISSEBACH, *B.* **56**, 1094, 1969; **57**, 622; vgl. dagegen F. FISCHER, *B.* **56**, 601, 1792; BROCHE, *B.* **56**, 1787. In berginisiertem Steinkohlenteer (RHEINFELDER, *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 62; *C.* **1926** II, 519) und im Berginöl aus niederschlesischer Staubkohle (HEYN, DUNKEL, *Brennstoffch.* **7**, 85; *C.* **1926** II, 1709).

B. Sehr geringe Mengen Phenol erhält man aus Benzol beim Durchleiten des Dampfes mit Wasserdampf durch glühende Röhren bei 650—760° (F. FISCHER, SCHRADER, MEYER, *Abh. Kenntnis Kohle* **5**, 417; *C.* **1922** IV, 1039) oder bei der Einw. von β- und γ-Strahlen des Radiums auf ein Gemisch des Dampfes mit Luft oder Sauerstoff (ERRERA, HENRI, *J. Phys. Rad.* [6] **7**, 228; *C.* **1926** II, 2770). Phenol entsteht in fast theoretischer Menge beim Erhitzen von Chlorbenzol oder Brombenzol mit 8—10%iger Natronlauge, am besten unter Zusatz von etwas Diphenyläther, oder von Chlorbenzol mit 10%iger Sodalösung im Eisen- oder Kupfer-Autoklaven auf 300—370°, in geringer Ausbeute beim Erhitzen von Chlorbenzol unter gleichen Bedingungen mit wäßr. Lösungen von Borax, Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat oder Natriumacetat + wenig Natronlauge (HALE, BRITTON, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 114; *C.* **1928** I, 2206). Beim Leiten von Chlorbenzol oder Brombenzol und Wasserdampf über Silicagel bei 400° (I. G. Farbenind., D.R.P. **485310**, *Frdl.* **16**, 385) oder über Silicagel, Titandioxyd, Aluminiumoxyd, Thoriumoxyd, Zirkonoxyd oder blaues Wolframoxyd bei 500°

bis 600° (CHALKLEY, *Am. Soc.* **51**, 2490). Beim Erhitzen von Brombenzol mit Natriumacetat, Calciumcarbonat und Kupferacetat oder mit Borax und Kupferacetat in verd. Alkohol im Rohr auf ca. 250° (ROSENMUND, HARMS, *B.* **53**, 2232).

Neben anderen Produkten beim Leiten von Cyclohexanol über Kupfer-Katalysatoren bei 300—330° (KOMATSU, MASUMOTO, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 18; *C.* **1926** I, 1361; HARA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 416; *C.* **1926** II, 2658) oder über einen Nickel-Katalysator bei 300° (KO., MA.). Bei der Reduktion von 2-Chlor-phenol mit Triphenylzinn-Natrium in flüssigem Ammoniak (CHAMBERS, SCHERER, *Am. Soc.* **48**, 1057). Aus m-Kresol beim Leiten über Bimsstein bei 630—650°, neben anderen Produkten (HAGEMANN, *Z. ang. Ch.* **42**, 358). Beim Leiten von o-Kresol-Dampf und Wasserstoff über Nickelchromat-Bimsstein bei 400° (BASF, D.R.P. 420393; *C.* **1926** I, 2246; *Frdl.* **15**, 387). Aus o-, m- und p-Kresol beim Erhitzen mit Wasserstoff unter Druck auf 460°, neben anderen Produkten (F. FISCHER, TROPSCH, *Brennstoffch.* **7**, 3; *C.* **1926** II, 23). Über Bildung beim Leiten von Kresolen oder Urteerphenolen (Kp: 200—250°) und Wasserstoff durch ein verzinntes Eisenrohr bei 650—750° vgl. F., SCHRADER, MEYER, *Abh. Kenntnis Kohle* **5**, 447, 450; *C.* **1922** IV, 1039. Beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid mit Aluminiumchlorid und Benzol auf dem Wasserbad (KOHN, JAWETZ, *M.* **44**, 206); entsteht in gleicher Weise aus 3.5-Dibrom-4-oxybenzylbromid (KOHN, WIESEN, *M.* **45**, 257). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Brenzcatechin (IPATJEW, ORLOW, *B.* **60**, 1967) und von Brenzcatechindiäthyläther auf 430° (IP., PETROW, *B.* **62**, 403) mit Wasserstoff in Gegenwart von Aluminiumoxyd unter Druck. Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Guajacol in Gegenwart von Nickel unter 300 mm Druck bei 180° (MARTY, *C. r.* **187**, 48). Bei der Hydrierung von 4-Oxy-triphenylcarbinol in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd in Cyclohexan bei 220° und 80—100 Atm. Anfangsdruck (IP., DOLGOW, *C. r.* **185**, 1484; *Bl.* [4] **43**, 245; Ж. **60**, 510).

Beim Leiten von Cyclohexanon über einen Nickel-Katalysator bei 280° (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **60**, 2339). Bei längerem Erhitzen von Tribromphenolbrom (Syst. Nr. 620) mit Aluminiumchlorid in Benzol (KOHN, FINK, *M.* **44**, 190). Ein Gemisch von Phenol und Phenylacetat entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd-phenylhydrazonoxyd (Syst. Nr. 1958) mit Eisessig (BERGMANN, ULPTS, WITTE, *B.* **56**, 681). Neben anderen Produkten beim Überleiten von Piperonal über Nickel bei 370—380° (MAILHE, *Bl.* [4] **39**, 923). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von Calciumglutarat im Stickstoffstrom (KON, *Soc.* **119**, 828). Entsteht in geringer Menge aus Salicylsäure beim Erhitzen auf 280—350° sowie bei rascher Destillation (KUNZ-KRAUSE, MANICKE, *B.* **53**, 192, 194). Beim Hydrieren von Salicylsäuremethylester in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd ohne Lösungsmittel bei 280° und 62 Atm. Anfangsdruck (IPATJEW, RASUWAJEW, *B.* **59**, 2031; Ж. **58**, 1344). Über die Bildung von Phenol beim Erhitzen von phenolsulfonsauren Salzen mit Wasser in Gegenwart von Aluminiumoxyd unter Drucken zwischen 55 und 130 Atm. auf 250—410° sowie von chlorbenzolsulfonsaurem Natrium mit Calciumoxyd und Wasser in Gegenwart von Aluminiumoxyd bei 205 Atm. Druck auf 470° vgl. IP., PETROW, *B.* **59**, 1738.

Die Ausbeute an Phenol bei der Oxydation von Phenylmagnesiumbromid durch Sauerstoff (H **6**, 112) wird erhöht durch Verwendung von Benzol statt Äther als Lösungsmittel sowie durch Zusatz von höhermolekularen aliphatischen Organomagnesiumbromiden oder -chloriden (IWANOW, *Bl.* [4] **39**, 49). Einfluß der Versuchstemperatur auf die Ausbeute an Phenol bei der Oxydation von Phenylmagnesiumbromid in Äther durch Sauerstoff: PORTER, STEEL, *Am. Soc.* **42**, 2652; IW., *Bl.* [4] **39**, 48; GILMAN, WOOD, *Am. Soc.* **48**, 808. Phenol entsteht ferner aus Phenylmagnesiumbromid bei längerem Kochen mit Quecksilber(II)-oxyd in Äther + Toluol oder mit Silberoxyd oder Natriumperoxyd in Äther (G., W., *Am. Soc.* **48**, 810), bei der Umsetzung mit Nitrobenzol, 2- oder 4-Nitro-toluol, Dimethylanilinoxyd, 4-Nitrodimethylanilin oder Äthylnitrat in Äther bzw. Benzol unter Kühlung (G., MCCRACKEN, *Am. Soc.* **51**, 825) sowie in geringer Menge bei der Einw. von Kohlenoxyd in Äther + Benzol bei Gegenwart von Chrom(III)-chlorid (JOB, CASSAL, *Bl.* [4] **41**, 817). Phenol wird auch aus Phenylmagnesiumjodid bei der Einw. von Sauerstoff in Äther erhalten (MEISENHEIMER, SCHLICHENMAYER, *B.* **61**, 2034, 2041).

Bei der Destillation von Seidenfibroin im Vakuum (JOHNSON, DASCHAVSKY, *J. biol. Chem.* **62**, 200, 203). Über die Bildung von Phenol durch Tetanus- und Pseudotetanus-Bacillen vgl. RHEIN, *C. r. Soc. Biol.* **84**, 562; *C.* **1921** III, 355; über Bildung durch Bact. coli phenologenes, Bact. paracoli phenologenes, Hühnercholera-Bakterien und den Perezschen Ocaena-Bacillus vgl. SIEKE, *Z. Hyg. Inf.-Kr.* **94**, 214; *C.* **1922** I, 472.

H 111, Z. 21 v. u. nach „LINNEMANN, ZOTTA, *A. Spl.* **8**, *254*" *füge zu* „*Z.*, *A.* **174**, *87, 90*".

Darstellung.

Zur technischen Darstellung durch Schmelzen von benzolsulfonsaurem Natrium mit Natriumhydroxyd vgl. S. P. SCHOTZ, Synthetic organic compounds [London 1925], S. 181; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 4. Aufl.

[Wien 1938], S. 45; BOSWELL, *Canad. Chem. Met.* **10**, 139; *C.* **1926** II, 859; RHODES, JAYNE, BIVINS, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 804; *C.* **1927** II, 1618. Zur technischen Darstellung aus Kokereiteer vgl. L. SCHUMANN, Kokereiteer und Rohbenzol [Stuttgart 1940], S. 131. Reindarstellung aus Steinkohlenteeröl: GHISLAIN, D.R.P. 355388; *C.* **1922** IV, 465; *Frdl.* **14**, 414. Gewinnung von Phenol aus Ammoniakwasser durch Auswaschen mit Benzol und Abdestillieren des Lösungsmittels: WIEGMANN, *Glückauf* **64**, 397, 435, 605; *C.* **1928** I, 2682, 3017. Abscheidung aus Abwässern durch Extraktion mit Benzol und Ausfällen des Phenols mit Natronlauge oder Verdampfung des Benzols: FRANKE, *Ch. Z.* **49**, 325; *C.* **1925** I, 2645.

Über Vorkommen kleiner Mengen Benzoesäure im Teer-Phenol vgl. KRAEMER bei E. SCHMIDT, *Ar.* **249** [1911], 239. Phenol des Handels scheint eine Verunreinigung zu enthalten, die den Schmelzpunkt erhöht (KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1856; vgl. indessen auch TIMMERMANS, HENNAUT-ROLAND, *J. Chim. phys.* **34** [1937], 705).

Physikalische Eigenschaften.

Mechanische und thermische Eigenschaften. Die erste (gewöhnliche) Krystallform des Phenols ist zwischen 1 und 2200 kg/cm² stabil, die zweite oberhalb 2200 kg/cm²; der Tripelpunkt liegt bei 64,4° und 2200 kg/cm² (PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, *Ph. Ch.* **113**, 72). E: 39,5° (GÜNTHER, PEISER, *Ph. Ch.* **128**, 192), 39,70 ± 0,02° (KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1856), 40,71° (JONES, *J. phys. Chem.* **31**, 1317), 40,8° (PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, *Ph. Ch.* **113**, 72). F: 40,8° (RHODES, MARKLEY, *J. phys. Chem.* **25**, 532; BAILEY, *Soc.* **127**, 1954). Erstarrungspunkte der ersten Krystallform des Phenols unter Drucken zwischen 750 kg/cm² (50,1°) und 2250 kg/cm² (64,7°) sowie der zweiten Krystallform unter Drucken zwischen 1250 kg/cm² (45,2°) und 3550 kg/cm² (88,1°): PU., GR. Spontane Krystallisation der unterkühlten Schmelze: HINSHELWOOD, HARTLEY, *Phil. Mag.* [6] **43**, 79, 93; *C.* **1922** I, 994. — Kp_{760}: 182,2° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** [1926], 172; *R.* **46**, 243). Kritischer Druck: 60,5 Atm. (HERZ, NEUKIRCH, *Ph. Ch.* **104**, 444).

D_4^{25}: 1,0708 (KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1860). Abkühlung bei der adiabat. Expansion von flüssigem Phenol bei hohen Drucken: PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, *Soc.* **125**, 2044. Viscosität bei 25°: 0,08945 g/cm sec (KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1856). Oberflächenspannung bei 41,0°: 37,92 dyn/cm (BHATNAGAR, SINGH, *J. Chim. phys.* **25**, 25), bei 54,8°: 36,53, bei 108,2°: 30,93, bei 150,0°: 27,34 dyn/cm (BOLLE, GUYE, *J. Chim. phys.* **3** [1905], 39). Parachor: BHA., SINGH, *J. Chim. phys.* **25**, 25, 27; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. Spezifische Wärme zwischen —183,6° und —78,2°: 0,167 cal/g (MAASS, WALDBAUER, *Am. Soc.* **47**, 8). Schmelzwärme: 24,9 cal/g (GEHLHOFF, *Ph. Ch.* **98**, 254; DE FORCRAND, *C. r.* **182**, 1192), 28,6 cal/g (STEINER, JOHNSTON, *J. phys. Chem.* **32**, 934), 29,06 cal/g (STRATTON, PARTINGTON, *Phil. Mag.* [6] **43**, 441; *C.* **1922** I, 1163).

Optische und elektrische Eigenschaften. Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Phenol-Dampf: SAVARD, *C. r.* **188**, 782; *A. ch.* [10] **11**, 323; KLINGSTEDT, *C. r.* **174**, 814; *Acta Acad. Abo* **3**, Nr. 5, S. 23; *C.* **1925** I, 2286; vgl. HENRI, *C. r.* **177**, 1039; von flüssigem Phenol: KL., *C. r.* **174**, 814. Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Lösungen von Phenol in Wasser: LEY, *Ph. Ch.* **94**, 407; KL., *C. r.* **174**, 813; *Acta Acad. Abo* **3**, Nr. 5, S. 23; KEPIANKA, MARCHLEWSKI, *Bl.* [4] **35**, 1615; LÓPEZ, *An. Soc. cient. arg.* **101**, 143; *C.* **1927** I, 1580; DAHM, *J. opt. Soc. Am.* **15**, 270; *C.* **1926** I, 1682; von Phenol und Benzoesäure in Wasser: KE., MA., *Bl.* [4] **35**, 1616; von Phenol in Chloroform: LEY, *Ph. Ch.* **94**, 406; KL., *C. r.* **174**, 814; *Acta Acad. Abo* **3**, Nr. 5, S. 22; in Tetrachlorkohlenstoff und in Pentan: KL., *C. r.* **174**, 814; *Acta Acad. Abo* **3**, Nr. 5, S. 22; in Hexan: LEY, *Ph. Ch.* **94**, 406; KL., *C. r.* **174**, 814; **175**, 366; **176**, 675; *Acta Acad. Abo* **3**, Nr. 5, 22, 71; in Methanol: KL., *C. r.* **174**, 814; *Acta Acad. Abo* **3**, Nr. 5, 23; in Alkohol: LEY, *Ph. Ch.* **94**, 406; KL., *C. r.* **174**, 814; *Acta Acad. Abo.* **3**, Nr. 5, S. 23, 71; KEPIANKA, MARCHLEWSKI, *Bl.* [4] **39**, 1376; vgl. MOIR, *Soc.* **125**, 1551; in Alkohol bei 15° und 60°: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **21**, 787; *C.* **1924** I, 1484; in Natriumäthylat-Lösung und in Natronlauge: LEY, *Ph. Ch.* **94**, 407. Ultraviolett-Absorptionsspektrum von wäßr. Phenol-Lösungen bei p_H-Werten zwischen 4 und 13: STENSTRÖM, REINHARD, *J. phys. Chem.* **29**, 1478; ST., GOLDSMITH, *J. phys. Chem.* **30**, 1685. Ultrarot-Absorptionsspektrum einer Lösung von Phenol in Alkohol zwischen 2,81 und 7,04 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red spectra [Washington 1905], S. 164, 253.

Intensität und Polarisationsgrad des Streulichts bei der Lichtzerstreuung in Phenol-Dampf: RAMANATHAN, SRINIVASAN, *Pr. indian Assoc. Cult. Sci.* **9**, 206; *C.* **1926** II, 1930. Beugung von Röntgenstrahlen in geschmolzenem Phenol: SOGANI, *Indian J. Phys.* **1**, 374. Tafel XVI; *C.* **1927** II, 2149; KATZ, *Z. Phys.* **45**, 104; *C.* **1928** I, 154; KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **2**, 496; *C.* **1928** II, 2098; STEWART, *Phys. Rev.* [2], **33**, 892; *C.* **1929** II, 1258; in wäßr. Phenol-Lösungen: KR., *Indian J. Phys.* **3**, 336, Tafel XVII; *C.* **1929** I, 2951. Ramanspektrum von geschmolzenem Phenol: DADIEU, KOHLRAUSCH, *M.* **52**, 382; *B.* **63** [1930], 259; GANESAN, VENKATESWARAN, *Indian J. Phys.* **4**, 260; *C.* **1929** II, 2645; PETRIKALN, HOCHBERG, *Ph. Ch.* [B] **4**, 303. Tesla-Luminescenzspektrum: MCVICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* **123**, 2154; MARSH, *Phil. Mag.* [6] **49**, 975; *C.* **1925** II, 891; MACMASTER, RUSSELL, ST.,

Soc. **1929**, 2402. Fluorescenzspektrum von Phenol-Dampf bei 15 mm Druck: MARSH, *Soc.* **125**, 419, 420, 421. Fluorescenz von krystallisiertem Phenol oder wäßr. Phenol-Lösungen bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2001, 2004. Luminescenz von krystallisiertem Phenol bei Anregung mit Kathodenstrahlen: MARSH, *Soc.* **1927**, 126.

Dielektr.-Konst. bei 58°: 9,90 (KERR, *Phil. Mag.* [7] **3**, 332; *C.* **1927** II, 388). Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$: 1,7 (verd. Lösung; Benzol) (WILLIAMS, ALLGEIER, *Am. Soc.* **49**, 2420; vgl. DEBYE, *Z. El. Ch.* **34**, 452). Elektrische Leitfähigkeit von Phenol bei 25°, 40° und 50°: KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1856. Verhalten der Tropfen in elektrischen Feldern: RUFF, NIESE, THOMAS, *Ann. Phys.* [4] **82**, 634.

Physikalische Eigenschaften von Phenol enthaltenden Gemischen.

Mechanische und thermische Eigenschaften. Löslichkeit von Phenol in Wasser zwischen 18° (72,55%) und 45° (65,02%): CERNATESCU, PAPAFIL, *Ph. Ch.* **125**, 334; zwischen 30° und 66°: LEONE, ANGELESCU, *G.* **52** II, 68, 69. Gegenseitige Löslichkeit von Phenol und Wasser zwischen 20° und 65°: HILL, MALISOFF, *Am. Soc.* **48**, 922; bei verschiedenen Drucken zwischen 10 und 1000 kg/cm²: TIMMERMANS, *J. Chim. phys.* **20**, 498; *Arch. néerl. Sci. exactes* **6**, 150; *C.* **1923** III, 586. Einfluß von Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon auf die gegenseitige Löslichkeit von Phenol und Wasser bei 0° und 10°: LE., A., *G.* **52** II, 63, 64, 72, 74; A., *Ph. Ch.* [A] **138**, 301. Beeinflussung der Mischbarkeit mit Wasser durch Salol, Azobenzol, Anthrachinon, Naphthalin und Naphthylamin: BOUTARIC, NABOT, *C. r.* **176**, 1618; *J. Chim. phys.* **20**, 484. Mischbarkeit mit wäßr. Salzlösungen: CLAXTON, DAWSON, *Pr. Leeds phil. lit. Soc.* **1**, 418; *C.* **1929** II, 1887. Phenol ist löslich in flüssigem Schwefelwasserstoff (QUAM, *Am. Soc.* **47**, 105). Löslich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe, mischbar mit flüssigem Ammoniak (DE CARLI, *G.* **57**, 351). Löslichkeit in flüssigem Paraffin: COFMAN, NICORESTI, *Pharm. J.* **108**, 349; *C.* **1922** IV, 341. Ist mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (MCEWEN, *Soc.* **123**, 2287). Leicht löslich in 25%iger und 33%iger, sehr schwer in 50%iger Natronlauge (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1044). Einfluß von Alkohol, Glycerin, Aceton, Harnstoff, Glykokoll, Glucose und Saccharose auf die Aussalzung wäßr. Phenol-Lösungen durch Ammoniumsulfat: HAFNER, *Bio. Z.* **188**, 262. Aussalzung wäßr. Phenol-Lösungen durch Alkalichloride: HA., v. KÜRTHY, *Ar. Pth.* **104**, 157; *C.* **1925** I, 814. Einfluß von Phenol auf die Löslichkeit von Kaliumsulfat in Wasser: WEBER, *Z. anorg. Ch.* **181**, 390.

Über Emulsionen von Gemischen von Phenol und Toluol in wäßr. Natriumoleat-Lösung vgl. RIEMANN, VAN DER MEULEN, *Am. Soc.* **47**, 2507; in wäßr. Lösung von ricinolsaurem Natrium vgl. v. D. M., RIE., *Am. Soc.* **46**, 876.

Zusammensetzung der festen und flüssigen Phasen im System Phenol-Wasser zwischen —1,2° und +65,3°: BAILEY, *Soc.* **127**, 1952; unterhalb 13°: JONES, *J. phys. Chem.* **31**, 1318. Löslichkeitsdiagramm der ternären Systeme von Phenol und Wasser mit Alkohol bei 30°: PERRAKIS, *C. r.* **177**, 880; mit Thymol: WILCOX, BAI., *J. phys. Chem.* **33**, 707; mit Resorcin bei verschiedenen Temperaturen: LEONE, ANGELESCU, *G.* **52** II, 65, 69; mit Pyrogallol bei 20°: BAI., *Soc.* **123**, 2580; mit Campher bei ca. 16°: GÜNTHER, PEISER, *Ph. Ch.* **128**, 198; mit Natriumoleat bei 0°, 20°, 40° und 60°: BAI., *Soc.* **123**, 2582. Zusammensetzung der festen und flüssigen Phasen im System Phenol-Salicylsäure-Wasser: BAI., *Soc.* **127**, 1956.

Kritische Lösungstemperatur im System Phenol-Wasser: 65,3° (BAILEY, *Soc.* **127**, 1952), 65,65—65,85° (MACKINEY, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **21** III, 265; *C.* **1928** I, 1931), 65,85° ± 0,15° (HILL, MALISOFF, *Am. Soc.* **48**, 922), 66,0° (CARRINGTON, HICKSON, PATTERSON, *Soc.* **127**, 2544; DUCKETT, P., *J. phys. Chem.* **29**, 295; HOWARD, P., *Soc.* **1926**, 2792; vgl. LEONE, ANGELESCU, *G.* **52** II, 69). Geringe Verunreinigungen bewirken eine Erhöhung der kritischen Lösungstemperatur (MACK.). Beeinflussung der kritischen Lösungstemperatur im System Phenol-Wasser durch anorganische und organische Salze und Salzgemische, anorganische und organische Säuren sowie Säure-Salz-Gemische: DUBRISAY, *C. r.* **170**, 1582; **171**, 670; *A. ch.* [9] **17**, 233, 242, 243; PATTERSON, DUCKETT, *Soc.* **127**, 625; CARRINGTON, HICKSON, P., *Soc.* **127**, 2544; DUCK., P., *J. phys. Chem.* **29**, 295; HOWARD, P., *Soc.* **1926**, 2795; CARTER, MEGSON, *Soc.* **1927**, 2027; durch Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon: LEONE, ANGELESCU, *G.* **52** II, 68, 72, 74; durch verschiedene Verbindungen und Gemische von Verbindungen: DUBRISAY, *C. r.* **172**, 1658; **175**, 762; *A. ch.* [9] **17**, 252; DUCKETT, PATTERSON, *J. phys. Chem.* **29**, 299. Kritische Lösungstemperaturen der ternären Systeme von Phenol und Wasser mit Benzoesäure, Salicylsäure und Anilin: BOUTARIC, CORBET, *C. r.* **179**, 1320.

Verteilung von Chlorwasserstoff und Schwefelsäure zwischen Wasser und Phenol: WOSNESSENSKI, ASTACHOW, *Ph. Ch.* **118**, 298; von Kaliumchlorid zwischen Wasser und Phenol: WO., *Ph. Ch.* **115**, 413; Ж. **57**, 482. Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Benzol bei 25°: PHILIP, CLARK, *Soc.* **127**, 1275; ENDO, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 25; *C.* **1926** I, 3383; HERZ, STAMER, *Ph. Ch.* **128**, 406; zwischen wäßr. Neutralsalz-Lösungen und Benzol bei 25°: H., ST., *Ph. Ch.* **128**, 406; ENDO, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 125, 147; *J. chem. Soc. Japan* **47**, 376; *C.* **1927** II, 368, 1535; zwischen Wasser und Toluol bei 25°: MILLER, *J. phys. Chem.* **24**,

565; FULMER, *J. phys. Chem.* **25**, 13; in Gegenwart von Natriumchlorid: MI.; in Gegenwart von Alkohol: FU.; zwischen Wasser und Campher bei 18° und 37°: GJALDBAEK, *Dansk Tidsskr. Farm.* **3**, 46, 60; *C.* **1929** II, 1824; zwischen Wasser und Leuchtpetroleum in Gegenwart und Abwesenheit von Natriumchlorid bei 33°: LAIRD, *J. phys. Chem.* **24**, 666; zwischen Wasser und Paraffinöl bei 18° und 37°: GJ.; bei 20°: GOARD, RIDEAL, *Soc.* **127**, 1671; zwischen Kochsalz-Lösung und Paraffinöl bei 20°: GO., R.; zwischen Wasser und Olivenöl bei 18°: KURODA, *Bio. Z.* **169**, 289; bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Versl. Akad. Amsterdam* **20** [1911/12], 565; zwischen Salzsäure + Citrat-Lösung (p_H 1,4) und Olivenöl bei 18°: KURODA, *Bio. Z.* **169**, 289; zwischen Wasser und verschiedenen fetten Ölen bei 18° und 37°: GJ.; zwischen Wasser und mit 50%iger Essigsäure vorgequollenen Acetylcellulosen: KNOEVENAGEL, *Koll. Beih.* **13**, 235; *C.* **1921** III, 1002. Extrahierbarkeit von Phenol aus alkalischer Lösung durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347. Aufnahme von Phenol aus wäßr. Lösung durch emulgiertes Natriumstearat: COOPER, SANDERS, *J. phys. Chem.* **31**, 18; durch gelöste Proteine: C., S., *J. phys. Chem.* **31**, 3; durch emulgiertes Lecithin: C., WOODHOUSE, *Biochem. J.* **17**, 611; C., HAINES, *Biochem. J.* **23**, 13.

Einfluß von Salzen auf das Lösungsvermögen von Phenol für Wasser: CERNĂTESCU, PAPAFIL, *Ph. Ch.* **125**, 335; CER., *Ph. Ch.* **133**, 31. Aufnahme von Ammoniak durch Phenol: BRINER, AGATHON, FERRERO, *Helv.* **9**, 906; BR., A., *Helv.* **11**, 922. Lösungsvermögen von Phenol für 1.4-Dibrom-benzol zwischen 40° und 80° und für Benzoesäure und Acetanilid zwischen 40° und 100°: MORTIMER, *Am. Soc.* **45**, 634. Fällung von Proteinen aus wäßr. Lösungen: COOPER, WOODHOUSE, *Biochem. J.* **17**, 604; CIKÁNEK, HAVLÍK, KUBÁNEK, *Bio. Z.* **145**, 100; REINER, PLUHÁŘ, HANYŠ, *Bio. Z.* **171**, 157; CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 724. Einfluß von Phenol auf die Geschwindigkeit der Koagulation von Arsen(III)-sulfid-

Tabelle 1. Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Eutektika		
	Temperatur °	Gew.-% Phenol	Mol-% Phenol
Wasser [1]	—1,2	6,5	
Arsen(III)-bromid [2]	7,5		56
Triphenylmethan [3]	31	74	
Pikrinsäure [4]	36		94,2
	80,5		41
Benzhydrol [5]	30	81	
	37	27	
Campher [6]	—32,3	53,5	65
Acetophenon [7]	ca. —52	ca. 53	
Salicylaldehyd [8]	—30	47	
3-Oxy-benzaldehyd [9]	22	74	
Eisessig [10]	—15,3	53	
α-Chloressigsäure [11]	14,1	67,2	
β-Chloressigsäure [11]	11,8	65	
Bernsteinsäure [12]	36	98,5	
Zimtsäure [12]	29	85	
Acetanilid [13]	—14	61,4	
p-Toluidin [14]	9		75
	20,8		31
3-Amino-phenol [15]	15	69	
	75	44	
4-Amino-phenol [15]	31	87	
Acridin [16]	36	93,5	
	83	45	
	87,5	13	
Succinimid [17]	27	86	

[1]) RHODES, MARKLEY, *J. phys. Chem.* **25**, 531. — [2]) PUSCHIN, LÖWY, *Z. anorg. Ch.* **150**, 171. — [3]) KREMANN, ODELGA, ZAWODSKY, *M.* **42**, 130, 135. — [4]) RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111**, 256. — [5]) K., DRAŽIL, *M.* **45**, 347, 350. — [6]) GÜNTHER, PEISER, *Ph. Ch.* **128**, 192. — [7]) K., MARKTL, *M.* **41**, 60. — [8]) K., ZECHNER, *M.* **46**, 179, 186. — [9]) K., POGANTSCH, *M.* **44**, 164, 167. — [10]) MAMELI, COCCONI, *G.* **52** II, 117. — [11]) M., C., *G.* **53**, 152. — [12]) K., ZE., DR., *M.* **46**, 357, 361, 362, 364. — [13]) ANGELETTI, *Giorn. Farm. Chim.* **77**, Nr. 4, S. 9; *C.* **1928** I, 2845. — [14]) PUSCHIN, *Ph. Ch.* **124**, 220. — [15]) K., LUPFER, ZAWODSKY, *M.* **41**, 506, 538. — [16]) K., SLOVAK, *M.* **41**, 9, 11. — [17]) K., DIETRICH, *M.* **44**, 152, 155.

Solen durch Elektrolyte: GHOSH, *Soc.* **1929**, 2701. Verflüssigung von Gelatine-Lösungen durch Phenol: COPISAROW, *Koll.-Z.* **44**, 323; *C.* **1928** II, 134.

Kryoskopisches Verhalten von Alkylammoniumsalzen, Pikraten und Salicylaten in Phenol: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 330. Kryoskopisches Verhalten von Phenol in Wasser: JONES, BURY, *Phil. Mag.* [7] **4**, 1126; *C.* **1928** I, 1266; in Benzol: KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1862. Kryoskopisches Verhalten von binären Gemischen mit o-Kresol und m-Kresol in Benzol: K., B.; mit Triäthylamin in Benzol: GINSBURG, MUCHIN, *Ukr. chemič. Ž.* **2**, 456; *C.* **1928** I, 146. Thermische Analyse verschiedener Systeme s. in Tabelle 1; thermische Analyse der binären Systeme mit Dimethyloxalat, mit Harnstoff und mit Äthylendiamin s. S. 139 bei den entsprechenden additionellen Verbindungen. Zur thermischen Analyse des Systems mit Wasser vgl. a. ENDO, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 27; *J. chem. Soc. Japan* **47**, 371; *C.* **1926** I, 3383; **1927** II, 2259. Thermische Analyse der binären Systeme mit Alkohol: PERRAKIS, *C. r.* **176**, 1138; *J. chim. phys.* **22**, 285; mit Fenchon: KREMANN, DIETRICH, *M.* **44**, 176, 178; mit Quecksilber(II)-acetat: MAMELI, COCCONI, *G.* **52** II, 116. Thermische Analyse der ternären Systeme von Phenol mit p-Chinon und Nitrobenzol: KREMANN, Mitarb., *M.* **43**, 282; mit Eisessig und Quecksilber(II)-acetat: M., C., *G.* **52** II, 118.

Ebullioskopisches Verhalten von Phenol in Trichloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29** (Komppa-Festschrift), Nr. 23, S. 14; *C.* **1928** I, 166. Siedepunkt und Zusammensetzung von Phenol enthaltenden binären Azeotropen s. in Tabelle 2. Phenol bildet mit Wasser konstant siedende Gemische, die bei 760 mm Druck 9,4%, bei 260 mm Druck 4,4% Phenol enthalten; unter 40 mm Druck hat der Dampf eines 10—75% Phenol enthaltenden Gemisches dieselbe Zusammensetzung (RHODES, WELLS, MURRAY, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 1200; *C.* **1926** I, 1121). Zusammensetzung des Dampfes von binären Gemischen mit Wasser bei 40 mm sowie mit o-, m- und p-Kresol bei 760 mm Druck: RH., W., M. Dampfdrucke binärer Gemische mit Wasser bei 75°: FERGUSON, TUNNELL, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **18** III, 123; *C.* **1925** I, 625; FER., *J. phys. Chem.* **31**, 761; mit Chloroform bei 20°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, HENKE, *M.* **46**, 48, 58; mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Alkohol, Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff bei 15°: WEI., SCHUSTER, SCHULER, *M.* **45**, 425; mit Methanol, Alkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol und Aceton bei 20°: WEI., H., SPERLING, *M.* **46**, 490; mit Äthylenchlorid, Äthylidenchlorid, Dichloräthylen, Tri-

Tabelle 2. Phenol enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} 0	Gew.-% Phenol	Komponente	Kp_{760} 0	Gew.-% Phenol
Pentachloräthan [8]) .	160,85	9,5	p-Kresol-methyl-äther [6])	177,02	ca. 3
Hexachloräthan [2]) .	173,7	ca. 30	Methylhexylketon [7])	184,5	68
Diisoamyl [8])	ca. 159,5	ca. 6	Methylheptenon [7]).	ca. 184,4	67
Menthen [8])	ca. 164	ca. 33	Acetophenon [7]) . .	202,25	7,8
Terpinen [7])	171,5	45	Acetamid [4]). . . .	221,3	ca. 2
d-Limonen [8]) . . .	169,0	40,5	Isoamylbutyrat [1]) .	185,0	ca. 58
α-Pinen [8])	152,75	19	Isobutyliso-valerianat [1]) . .	182,8	92
Camphen [5])	156,1	22	Isoamyliso-valerianat [1]) . .	ca. 194,5	ca. 18
1.4-Dichlor-benzol [8])	171,2	25,2	Dimethyloxalat [1]) .	182,35	ca. 92
Jodbenzol [8])	177,7	47	Diäthyloxalat [7]). .	189,5	41
4-Chlor-toluol [8]) . .	161,2	19	Diisobutyl-carbonat [8]) . . .	191,1	21
2-Brom-toluol [8]) . .	174,35	40	Propyllactat [8]) . .	185,9	68
4-Brom-toluol [8]) . .	176,2	44	Isopropyllactat [7]) .	184,8	73
Propylbenzol [7]) . .	158,0	ca. 4	Isobutyllactat [8]). .	189,05	ca. 46
Pseudocumol [7]) . .	166,0	25	Isoamyllactat [7]). .	ca. 203,5	12
p-Cymol [7]).	ca. 170,5	37	Anilin [8])	186,22	ca. 42
Inden [6]).	177,8	47	Dimethyl-o-toluidin [7]) . . .	180,6	69,5
n-Octylalkohol [1]) [5]) .	195,4	ca. 13	Cineol [3])	182,85	72
sek. Octylalkohol [5]) .	185,1	52			
Pinakon [1]) [5]). . . .	185,5	71			
Cyclohexanol [3]) . .	183,0	87			
Phenylacetat [8]) . .	196,1	9			

[1]) LECAT, *R.* **46**, 244. — [2]) L., *R.* **47**, 17, 18. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 172. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I, 292. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 24, 26. — [6]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 22, 24. — [7]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49**, 112, 113, 114. — [8]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49**, 124, 126, 127, 131, 134, 138.

chloräthylen, Methylacetat und Äthylacetat bei 20°: Wei., Schuster, Zack, Z. ang. Ch. 39, 270. Dampfdrucke ternärer Gemische von Phenol und Tetralin mit Methylacetat, Äthylacetat oder Chloroform sowie von Phenol und Cyclohexanol mit Methylacetat oder Äthylacetat bei 20°: Wei., Schuster, Z., Z. ang. Ch. 38, 1010; von Phenol und Dekahydronaphthalin mit Methanol, Alkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol und Aceton bei 20°: Wei., H., Sp., M. 46, 491. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: Virtanen, Pulkki, Am. Soc. 50, 3145; C. 1928 I, 167.

Dichte wäßr. Lösungen bei 15—16°: Kurotschkin, Ж. 61, 1222, 1224; C. 1930 I, 479; bei 17,6—20°: Lifschitz, Beck, Koll.-Z. 26, 11; C. 1920 I, 547; bei 20°: Harkins, Grafton, Am. Soc. 47, 1329; bei 22°: Zahn, R. 45, 786; bei 25°: Woodman, Chem. N. 134 [1927], 36; Swearingen, J. phys. Chem. 32, 786. Dichte von binären Gemischen mit Benzol bei 25°: Williams, Krchma, Am. Soc. 49, 1678; Wi., Allgeier, Am. Soc. 49, 2418; Wood.; Sw., J. phys. Chem. 32, 1348; mit Toluol, Alkoholen und Phenolen bei 40°: Richardson, Robertson, Soc. 1928, 1779; mit Campher bei 15,8°: Günther, Peiser, Ph. Ch. 128, 195; mit Eisessig und Diäthylmalonat bei 40°: Ri., Ro.; mit Schwefelkohlenstoff bei 25°: Williams, Ogg, Am. Soc. 50, 96; mit Anilin bei 33°: Kremann, Springer, Roth, Ph. Ch. 130, 418. Abkühlung bei der adiabatischen Expansion eines Gemisches mit p-Toluidin be hohen Drucken: Puschin, Grebenschtschikow, Soc. 125, 2045.

Viscosität von binären Gemischen mit Wasser bei 25°: Swearingen, J. phys. Chem. 32, 787; zwischen 66° und 73°: Duckett, Patterson, J. phys. Chem. 29, 301; mit Schwefel zwischen 154° und 200°: Mondain-Monval, Schneider, C. r. 186, 751; Bl. [4] 43, 1318; mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Methanol, Alkohol, Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff bei 15°: Weissenberger, Schuster, Schuler, M. 45, 434; mit Benzol bei 25°: Swearingen, J. phys. Chem. 32, 1348; mit o-, m- und p-Kresol bei 25°: Kendall, Beaver, Am. Soc. 43, 1856, 1861. Innere Reibung von Gemischen mit Anilin im Grenzgebiet zwischen hydraulischer und turbulenter Strömung bei 33°: Kremann, Springer, Roth, Ph. Ch. 130, 418. Diffusion von Phenol durch Kollodium-Membranen: Collander, Comment. biol. Helsingfors 2 Nr. 6, S. 14, 26; C. 1926 II, 720; Fujita, Bio. Z. 170, 19; Northrop, J. gen. Physiol. 12, 443, 451, 453; C. 1929 II, 1387. Osmotisches Verhalten wäßr. Phenol-Lösungen bei 30°: Grollman, Frazer, Am. Soc. 45, 1705.

Oberflächenspannung wäßr. Phenol-Lösungen bei 17—25°: Traube, Somogyi, Bio. Z. 120, 94; Glenz, Helv. 6, 830; Harkins, Grafton, Am. Soc. 47, 1329; Goard, Rideal, Soc. 127, 1672; Zahn, R. 45, 786; Roy, J. indian chem. Soc. 4, 316; C. 1928 I, 659; Swearingen, J. phys. Chem. 32, 789; Weber, Z. anorg. Ch. 181, 390; Wagner, Ph. Ch. [A] 143, 391; bei 0°, 17°, 30° und 40°: Go., Ri., Soc. 127, 784. Zeitliche und durch Rühren verursachte Änderungen der Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung bei 20°: Bigelow, Washburn, J. phys. Chem. 32, 333. Schaumbildung wäßr. Lösungen bei 18°: Bartsch, Koll. Beih. 20, 5; C. 1925 I, 2362. Beeinflussung der Oberflächenspannung wäßr. Phenol-Lösungen durch Kochsalz: Glenz, Helv. 6, 830; Goard, Rideal, Soc. 127, 1672; durch Anilin bei 17°: Wagner, Ph. Ch. [A] 143, 391. Oberflächenspannung von binären Gemischen mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Methanol, Alkohol, Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff bei 15°: Weissenberger, Schuster, Schuler, M. 45, 432; mit Benzol bei 25°: Swearingen, J. phys. Chem. 32, 1348. Grenzflächenspannung zwischen wäßr. Phenol-Lösung und Paraffinöl: Czanik, Bio. Z. 165, 451. Einfluß einer dünnen Wandschicht von Phenol auf die Ausflußzeit von Wasser aus Capillaren: Traube, Whang, Ph. Ch. 138, 111.

Adsorption von Phenol aus wäßr. Lösung an Tierkohle: Glenz, Helv. 6, 828; Richardson, Robertson, Soc. 127, 555; Schilow, Nekrassow, Ph. Ch. 130, 68; Ж. 60, 107; an Blutkohle und Norit: Kruyt, van Duin, R. 39, 681; an gewöhnliche und auf verschiedene Weise aktivierte Erlenholzkohle: Ruff, Koll.-Z. 32, 226; C. 1923 I, 1559; Z. ang. Ch. 38, 1164; Ruff, Hohlfeld, Koll.-Z. 36, 28, 33; C. 1925 I, 2156; an durch Glühen von Holz mit verschiedenen anorganischen Stoffen erhaltene Holzkohlen: Alexejewski, Awgustinik, Ж. 61, 138; C. 1929 II, 706; an aktivierte und nichtaktivierte Zuckerkohle: K. A. Hofmann, U. Hofmann, B. 59, 2440; an verschiedene Adsorptionskohlen: Honig, Koll. Beih. 22, 389; C. 1926 II, 2675; Heyne, Polanyi, Ph. Ch. 132, 389, 393; Sabalitschka, Oelke, P. C. H. 69, 638, 646; C. 1929 I, 32; Kolthoff, van der Goot, R. 48, 269, 272, 286; an verschiedene aktivierte und nichtaktivierte Kohlen: Ruff, Koll.-Z. 32, 226; C. 1923 I, 1559; Ogawa, Bio. Z. 161, 281. Adsorption aus wäßr. Lösung an aktivierte Zuckerkohle in Gegenwart von starken anorganischen Säuren: Kolthoff, R. 46, 558, 560; an akt. Kohle in Gegenwart von Salzsäure, Natriumchlorid oder Kaliumchlorid: Ko., van der Goot, R. 48, 283, 286; in Gegenwart von Resorcin, Hydrochinon oder Lactose: Ko., v. d. G., R. 48, 281, 282. Einfluß der Acidität auf die Adsorption aus wäßr. Lösung an akt. Kohle: Pewsner, Ph. Ch. 133, 125. Aufnahme von Phenol durch Baumwoll-Cellulose und Viscose: Brass, Z. ang. Ch. 40, 1220. Adsorption von Phenol an der Oberfläche wäßr. Phenol-Lösungen: McBain, du Bois, Am. Soc. 51, 3546. Ausbreitung von Phenol-Filmen auf Wasser: Harkins, Grafton, Am. Soc. 47, 1329. Entwässernde Wirkung von Phenol auf Gelatinesole: de Jong, R. 43, 52; 48, 500.

Spezifische Wärme von Phenol-Wasser-Gemischen bei 70—74°: FERGUSON, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **17** III, 161; *C.* **1924** II, 440; *J. phys. Chem.* **31**, 758. Wärmetönung beim Mischen von Phenol mit Wasser bei 15—16°: DE KOLOSSOWSKI, KRAJEW, *J. Chim. phys.* **22**, 94; Ж. **57**, 28; bei 71°: FERGUSON, *J. phys. Chem.* **31**, 759; bei 75°: FER., HOPE, HOPE, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **18** III, 121; *C.* **1925** I, 624; vgl. a. GEHLHOFF, *Ph. Ch.* **98**, 254; DE FORCRAND, *C. r.* **182**, 1192. Wärmetönung beim Lösen in Benzol, Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig: G.

Optische und elektrische Eigenschaften. Brechungsindices von wäßr. Lösungen zwischen 17,6° und 20°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26**, 11; *C.* **1920** I, 547; bei 25°: SWEARINGEN, *J. phys. Chem.* **32**, 787; von Gemischen mit Campher bei 18°: GÜNTHER, PEISER, *Ph. Ch.* **128**, 193. Lichtbrechung von ternären Gemischen von Phenol und Wasser mit Natriumchlorid: GLENZ, *Helv.* **6**, 829; mit Alkohol, Glycerin, Aceton, Harnstoff, Glykokoll, Glucose und Saccharose: HAFNER, *Bio. Z.* **188**, 262. Lichtabsorption von Phenol-Lösungen s. S. 118. Depolarisation des Streulichts an opalescierenden Phenol-Wasser-Gemischen in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur: ROCARD, *Ann. Physique* [10] **10**, 209. Einfluß von Salzen auf die Opalescenztemperatur von Phenol-Wasser-Gemischen: TAYLOR, *Pr. roy. Soc. Edinburgh* **49**, 206; *C.* **1929** II, 2869. Ultramikroskopische Untersuchungen an Phenol-Wasser-Gemischen: DARKE, MCBAIN, SALMON, *Pr. roy. Soc.* [A] **98**, 405; *C.* **1922** II, 159. Gemische von Borsäure und wenig Phenol zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung grünlichblaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 658).

Dielektr.-Konst. von Lösungen in Benzol bei 18°: PARTINGTON, RULE, *Phil. Mag.* [7] **1**, 1037; *C.* **1926** II, 2145; bei 25°: WILLIAMS, KRCHMA, *Am. Soc.* **49**, 1678; W., ALLGEIER, *Am. Soc.* **49**, 2418; von Lösungen in Schwefelkohlenstoff bei 25°: W., OGG, *Am. Soc.* **50**, 96. Elektrische Leitfähigkeit von Phenol-Wasser-Gemischen zwischen 18,5° und 23°: M. H. FISCHER, *Koll.-Z.* **33**, 136; *C.* **1924** I, 306; bei 25°: PUMMERER, HOFMANN, *B.* **56**, 1257; bei der kritischen Lösungstemperatur: DUCKETT, PATTERSON, *J. phys. Chem.* **29**, 302; von Gemischen aus Phenol und $^1/_2$, $^3/_4$, 1 und 2 Volumenteilen Wasser zwischen 86° und 17°: F., *Koll.-Z.* **34**, 97; *C.* **1924** I, 2409; von Lösungen von Natriumjodid und von Tetramethylammoniumjodid in Phenol bei 50°: KRAUS, KURTZ, *Am. Soc.* **44**, 2465; von Phenol-Äthylalkohol-Gemischen bei 23°: F., *Koll.-Z.* **33**, 142; bei 25°: HÖLZL, *M.* **50**, 294; von binären Gemischen mit o-, m- und p-Kresol bei 25°: KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1856. Elektrische Leitfähigkeit von Säuren, Alkalien und Salzen in Phenol-Wasser-Gemischen: M. H. FISCHER, *Koll.-Z.* **33**, 137, 138; von ternären Gemischen aus Phenol, Wasser und verschiedenen aliphat. Alkoholen: F., *Koll.-Z.* **33**, 142; von Ammoniak und verschiedenen aliphatischen und aromatischen Aminen in Phenol-Alkohol-Gemischen: HÖLZL, *M.* **50**, 294. Konduktometrische Titration von Phenol sowie von binären Gemischen von Phenol mit Essigsäure und Oxalsäure: KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* **111**, 17, 39.

Elektrolytische Dissoziationskonstante k von Phenol in Wasser bei 18—19°: $1,1—1,2 \times 10^{-10}$ (aus potentiometrischen Bestimmungen) (MIZUTANI, *Ph. Ch.* **118**, 326, 330); bei 20°: $9,2 \times 10^{-11}$ (aus kolorimetrischen Bestimmungen) (KOLTHOFF, *R.* **39**, 674); bei 18—24°: $1,2—1,4 \times 10^{-10}$ (aus Absorptionsmessungen im Ultraviolett) (STENSTRÖM, GOLDSMITH, *J. phys. Chem.* **30**, 1685). Dissoziationskonstante in absol. Alkohol: TREADWELL, SCHWARZENBACH, *Helv.* **11**, 393; in Methanol-Wasser-Gemischen bei 19°: MIZUTANI, *Ph. Ch.* **118**, 330; bei 20°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 27; in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 18°: M., *Ph. Ch.* **118**, 326. Potentiometrische Titration von Phenol mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung: BISHOP, KITTREDGE, HILDEBRAND, *Am. Soc.* **44**, 137; TR., SCH. Wasserstoffionenkonzentration von Lösungen von Phenol in Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln: GLENZ, *Helv.* **6**, 827, 831. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen Phenol und wäßr. Lösungen verschiedener Elektrolyte: FREUNDLICH, GYEMANT, *Ph. Ch.* **100**, 191; zwischen Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure in Wasser und in Phenol: WOSNESSENSKI, ASTACHOW, *Ph. Ch.* **118**, 295; an der Trennungsfläche zwischen wäßr. Phenol-Lösung und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULVARSKAYA, *Ph. Ch.* **123**, 323. An der Grenze zwischen Lösungen von Kaliumchlorid in Wasser und in Phenol besteht keine Potentialdifferenz (WO., *Ph. Ch.* **115**, 413; Ж. **57**, 483). Einfluß von Phenol-Wasser-Gemischen auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: WILD, *Ph. Ch.* **103**, 16.

Katalytische Wirkungen. Hemmung der thermischen Zersetzung von Essigsäureäthylester bei Gegenwart von Aluminiumoxyd durch Phenol: ADKINS, NISSEN, *Am. Soc.* **46**, 142. Einfluß von Phenol auf die Entzündungstemperatur von Acetaldehyd: EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 275; *C.* **1928** II, 211; auf die langsame Verbrennung von Hexan in Luft: MARDLESS, *Soc.* **1928**, 876. Hemmende Wirkung auf die Autoxydation von Aldehyden wie Acetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol u. a.: MOUREU, DUFRAISSE, *C. r.* **174**, 259. Verzögerung der Oxydation trocknender und nichttrocknender Öle durch Phenol: TARADOIRE, *C. r.* **182**, 62; **183**, 507; vgl. dagegen DE'CONNO, GOFFREDI, DRAGONI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 479, 481; *C.* **1926** I, 2059. Über die oxydationshemmende

Wirkung von Phenol vgl. a. ALOY, VALDIGUIÉ, *Bl.* [4] **37**, 1140. Einfluß von Phenol auf die Kinetik der Reaktion zwischen Bromsäure und Bromwasserstoffsäure: POLLAK, *M.* **53/54**, 914.

Chemisches Verhalten.

Veränderungen durch Wärme und durch Katalysatoren. Phenol wird beim Erhitzen in der Bombe auf 400° nicht verändert; bei 525° erfolgt geringfügige Zersetzung (HERNDON, REID, *Am. Soc.* **50**, 3071, 3073). Zersetzt sich beim Leiten über Bimsstein bei 650—750° unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, bei 850° auch unter Abspaltung von Wasser; der Rest des Moleküls zerfällt weiter unter Bildung von Methan, Äthylen, Butadien und durch pyrogene Kondensation von Acetylen gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und Chrysen) (HAGEMANN, *Z. ang. Ch.* **42**, 356, 505). Läßt man Phenol bei 700—850° auf Quarz- oder Koksstückchen tropfen, so entstehen Wasserstoff, Kohlenoxyd, Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und geringe Mengen Methan, Äthylen, Diphenyl und Diphenylbenzole (KOSAKA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 127 B, 128 B; *C.* **1928** II, 2422; **1929** I, 1069). Zersetzung in Gegenwart von Holzkohle bei 650°: HA., *Z. ang. Ch.* **42**, 357. Zum Verhalten beim Erhitzen mit Quarz, Glas, Bimsstein, aktiver Kohle oder elektrisch erhitzten Wolfram- oder Platindrähten vgl. a. RUHEMANN, *Braunk.* **28**, 750; *C.* **1929** II, 3263. Beim Erhitzen auf 410° bis 420° in Gegenwart von Aluminiumoxyd entstehen geringe Mengen Diphenyläther (BRINER, PLÜSS, PAILLARD, *Helv.* **7**, 1052). Verhalten beim Erhitzen mit Aluminiumoxyd in einer Stickstoffatmosphäre unter 80 Atm. Anfangsdruck: KLING, FLORENTIN, *Bl.* [4] **41**, 1350. Erhitzt man Phenol mit Aluminiumhydroxyd auf 480—500° unter 200 Atm. Druck, so erhält man ein anscheinend aus Diphenylenoxyd und wenig Diphenyläther bestehendes Gemisch und Wasserstoff (IPATJEW, ORLOW, PETROW, *B.* **60**, 133; Ж. **59**, 185). Beim Erhitzen mit Aluminiumsulfid entsteht Diphenyläther (LEVI, NATTA, *G.* **54**, 975). Beim Leiten über Nickel auf Kieselsäuregel bei 450° zersetzt sich Phenol unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlenstoff, Methan und Wasserstoff (HAGEMANN, *Z. ang. Ch.* **42**, 357). Liefert beim Durchleiten durch ein verzinntes Eisenrohr im Methanstrom bei etwa 760—770° Naphthalin und geringe Mengen Benzol (?) (F. FISCHER, SCHRADER, MEYER, *Abh. Kenntnis Kohle* **5**, 416; *C.* **1922** IV, 1039). Thermische Zersetzung von Phenolaten s. bei diesen (S. 137, 138).

H 115, Z. 25—24 v. u. streiche „mit Wechselströmen".

Oxydation. Entzündungstemperatur in Luft: EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 258; *C.* **1928** II, 211. Bei der unvollständigen Verbrennung von Phenol-Dampf in der umgekehrten Flamme entsteht Acetylen (HOFMANN, WILL, *B.* **55**, 3228). Phenol liefert beim Schmelzen mit wasserhaltigem Alkali im Stickstoffstrom in einer geschlossenen Nickelapparatur unter Entwicklung von Wasserstoff die gleichen Produkte wie bei der Alkalischmelze an der Luft (H **6**, 116) (LEMBERG, *B.* **62**, 592). Oxydation durch Sauerstoff beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd bei 300—350°: BOSWELL, *Canad. Chem. Met.* **10**, 139; *C.* **1926** II, 859. Oxydation durch Kochen mit akt. Kohle: FÜRTH, KAUNITZ, *M.* **53/54**, 139. Zur Überführung von Phenol in Brenzcatechin und Hydrochinon durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Eisen(II)-sulfat vgl. SPIRO, *Fr.* **54** [1915], 346; MAGIDSON, PREOBRASHENSKI, *Trudy chim.-farm. Inst.* Lfg. 16 [1926], S. 65; *C.* **1928** I, 35. GOLDHAMMER (*Bio. Z.* **189**, 85) fand bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat neben Brenzcatechin, Chinon und Spuren Hydrochinon auch Pyrogallol, Purpurogallin und wenig Melanine. Brenzcatechin und Hydrochinon entstehen in guter Ausbeute beim Behandeln von Phenol mit Natriumperoxyd in verd. Essigsäure + Schwefelsäure anfangs unterhalb 0°, zuletzt bei 50—60° (MAGIDSON, *Trudy chim.-farm. Inst.* Lfg. 6 [1923], S. 24; *C.* **1927** II, 2542). Über die Bildung von Huminsäuren bei der Einw. von Kaliumpersulfat auf Phenol in alkal. Lösung vgl. ELLER, KOCH, *B.* **53**, 1474; ELLER, *A.* **431**, 156. Oxydation von Phenol durch Chromschwefelsäure: LIEBEN, MOLNAR, *M.* **53/54**, 3. Phenol gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **172**, 686), in ammoniakalischer Silbersalz-Lösung Blausäure (FO., HIEULLE, *C. r.* **174**, 41; *C. r. Soc. Biol.* **86**, 179; *C.* **1922** I, 1228). Geschwindigkeit der Oxydation durch Kaliummolybdäncyanid bei p_H ca. 5 und 23° bzw. 60° sowie durch Kaliumeisen(III)-cyanid bei p_H 12,0 und 60°: CONANT, PRATT, *Am. Soc.* **48**, 3229, 3232.

Photochemische Oxydation von Phenol bei Gegenwart von fluorescierenden Farbstoffen: CARTER, *Biochem. J.* **23**, 578; bei Gegenwart von Hämatoporphyrin in verd. Natronlauge: GAFFRON, *Bio. Z.* **179**, 170, 184; durch Methylenblau unter Luftausschluß: C., *Biochem. J.* **22**, 581. Kohlendioxyd-Entwicklung bei der elektrolytischen Oxydation in 0,2 n-Schwefelsäure an einer Platin-Anode mit und ohne Zusatz von Salpetersäure: FICHTER, BONHÔTE, *Helv.* **3**, 401. Oxydation bei der Elektrolyse in sodaalkalischer Lösung an Kohleelektroden und in Kalilauge an Platinelektroden: v. HOEFFT, *Bio. Z.* **104**, 7; **106**, 208. Bei der Elektrolyse von Kaliumchlorid mit einer Kohle-Anode bei Gegenwart von Phenol entsteht Phenochinon (YOUTZ, *Am. Soc.* **46**, 548). Überführung in Harze durch Oxydation s. S. 135.

Reduktion. Phenol wird durch Wasserstoff in Abwesenheit von Katalysatoren bei 500° und 250 Atm. Druck kaum verändert (KLING, FLORENTIN, Proceedings of the second international conference on bituminous coal Bd. II [Pittsburgh 1928], 527; *C.* **1929** II, 1247). Liefert bei der trocknen Destillation in Gegenwart von Aluminiumpulver im Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Strom bei 470° Benzol und wenig Diphenyl (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 105; *C.* **1928** I, 2370). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Aluminiumoxyd bei 460—480° unter 80—90 Atm. Druck erhält man hauptsächlich Benzol neben geringen Mengen gesättigter Kohlenwasserstoffe (KLING, FLORENTIN, *C. r.* **184**, 886; *Bl.* [4] **41**, 1344). Benzol entsteht ferner aus Phenol beim Erhitzen mit Wasserstoff in Gegenwart von Kupfer(II)-oxyd und Aluminiumoxyd unter etwa 70 Atm. Anfangsdruck (IPATJEW, ORLOW, *B.* **60**, 1966), bei wiederholtem Leiten über akt. oder platinierte Kohle bei 300° (ZELINSKY, GAWERDOWSKAJA, *B.* **61**, 1053) sowie bei der Einw. von Kohlenoxyd und Kohle bei 400—450° (CAMPARDOU, *C. r.* **184**, 829, 830). Beim Leiten von Phenoldampf im Stickstoffstrom über eisenhaltigen Koks bei 650—700° werden Benzol, Kohlenstoff und Kohlenoxyd gebildet (F. FISCHER, SCHRADER, MEYER, *Abh. Kenntnis Kohle*, **5**, 439). Über Reduktion von Phenol zu Benzol beim Kochen mit Zinn vgl. ZOLLER, *Am. Soc.* **43**, 211; vgl. dagegen ZERBE, *Abh. Kenntnis Kohle* **6**, 157; *C.* **1924** I, 984.

Phenol wird durch Wasserstoff bei Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol (VOORHEES, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 1404), bei Gegenwart von kolloidalem Platin in Eisessig-Salzsäure (SKITA, *B.* **55**, 142), bei Gegenwart von akt. Nickel unter ca. 25 Atm. Druck bei 100—150° (BROCHET, *C. r.* **175**, 583; *Bl.* [4] **31**, 1276), bei Gegenwart eines Kupfer-Nickel-Kobalt-Katalysators unter 25 Atm. Anfangsdruck bei 190—215° (J. D. RIEDEL, D.R.P. 444665; *C.* **1927** II, 743; *Frdl.* **15**, 395) und bei Gegenwart eines Nickel-Wasserglas-Bimsstein-Katalysators bei 100—120° oder bei Gegenwart eines Nickel-Magnesium-Wasserglas-Bimsstein-Katalysators bei 160—180° (BASF, D.R.P. 352439, 408811; *C.* **1922** IV, 177; **1925** I, 1803; *Frdl.* **13**, 1117; **14**, 53) zu Cyclohexanol hydriert. Geschwindigkeit der Hydrierung zu Cyclohexanol in Gegenwart von Nickel sowie von Nickel + Natriumcarbonat bei 150—190°: ARMSTRONG, HILDITCH, *Pr. roy. Soc.* [A] **102**, 22, 25; *C.* **1922** III, 1322; bei Gegenwart von Platinschwarz in Essigester: VAVON, DETRIE, *C. r.* **172**, 1232. Bei der Hydrierung von Phenol in Gegenwart verschiedener, insbesondere nickelhaltigen Katalysatoren in Cyclohexanol oder Propylbutylcarbinol unter 18—20 mm Druck bei Temperaturen unterhalb 150° erhält man die als Δ^1-Cyclohexenylacetat (S. 59) isolierte Enolform des Cyclohexanons, wenn man die Reduktion nach der Hydrierung von höchstens 20% des Phenols abbricht; bei höheren Drucken entsteht daneben Cyclohexanol, und zwar sinkt das Verhältnis Cyclohexanon: Cyclohexanol mit steigenden Drucken (G. MINGASSON, Thèse [Lyon 1927], S. 53; GRIGNARD, MINGASSON, *C. r.* **185**, 1553; GRIGNARD, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 54; *C.* **1928** I, 2714; vgl. a. GR., MI., *Bl.* [4] **41**, 761). Die Bildung von Cyclohexanol und geringeren Mengen des als Zwischenprodukt auftretenden Cyclohexanons wurde ferner bei der Hydrierung von Phenol in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig, Essigester, Äther oder Alkohol (VAVON, DETRIE, *C. r.* **172**, 1232; VAVON, BERTON, *Bl.* [4] **37**, 296), in Gegenwart von Nickel bei 150—190° unter gewöhnlichem Druck (ARMSTRONG, HILDITCH, *Pr. roy. Soc.* [A] **102**, 22; *C.* **1922** III, 1322) oder bei 190—200° unter 3—5 Atm. Druck (V., B., *Bl.* [4] **37**, 304) sowie in Gegenwart von Kupferoxyd + Nickeloxyd bei 140—150° oder Kupferoxyd + Nickeloxyd + Manganoxyd (AGFA, D.R.P. 383540; *C.* **1924** I, 2544; *Frdl.* **14**, 493) festgestellt. SCHRAUTH, WEGE, DANNER (*B.* **56**, 261, 263, 265) fanden bei der Hydrierung in Gegenwart eines Kupfer-Nickel-Katalysators unter 15 Atm. Druck neben Cyclohexanol und wenig Cyclohexanon sehr geringe Mengen hochsiedende bi- und tricyclische, teilweise gesättigte Kondensationsprodukte, von denen trans-1-[2-Oxy-cyclohexyl]-cyclohexen-(1) und 1.3-Dicyclohexyl-cyclohexanon-(2) nachgewiesen wurden. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel-Katalysatoren unter Druck isolierten OSTERBERG, KENDALL (*Am. Soc.* **42**, 2617) Cyclohexanol und wenig Cyclohexan; IPATJEW, ORLOW (*C. r.* **181**, 793) erhielten Cyclohexanol, geringe Mengen Cyclohexan und Cyclohexen sowie ein Gemisch von cis- und trans-1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) (vgl. a. HÜCKEL, Mitarb. *A.* **477** [1930] 108, 118) das früher von IPATJEW, PHILIPOW (*B.* **41**, 1001) als Dicyclohexyläther angesehen wurde.

Einwirkung von Halogenen und Halogenverbindungen. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phenol in Sodalösung entstehen etwa gleiche Mengen 2- und 4-Chlor-phenol (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 160; *C.* **1928** II, 767). Leitet man ein Gemisch von 2 Mol mit Kohlendioxyd verd. Chlor unter Kühlung in eine Lösung von Phenol in Eisessig, so erhält man 2.4-Dichlor-phenol (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 590). Geschwindigkeit der Chlorierung durch unterchlorige Säure in wäßr. und alkal. Lösung sowie durch Salzsäure + unterchlorige Säure in wäßr. Lösung bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* **1926**, 1586, 1588, 1589. Beim Eintragen von Sulfurylchlorid in eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes unter Kühlung entsteht 4-Chlor-phenol, während bei der Umsetzung mit trocknem Natriumphenolat hauptsächlich 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol (?) und nur wenig 4-Chlor-phenol

gebildet wird (DURRANS, *Soc.* **121**, 47). Über die Chlorierung von Phenol und von Natriumphenolat durch Sulfurylchlorid vgl. a. STEINKOPF, MIEG, HEROLD, *B.* **53**, 1145. Phenol liefert bei der Einw. von Äthylhypochlorit in Tetrachlorkohlenstoff bei —20° 2- und 4-Chlor-phenol (GOLDSCHMIDT, ENDRES, DIRSCH, *B.* **58**, 576). Bei der Behandlung mit N.N′-Dichlor-harnstoff in verd. Salzsäure unter Kühlung entstehen je nach den Mengenverhältnissen 2-und 4-Chlor-phenol, 2.4-Dichlor-phenol oder 2.4.6-Trichlor-phenol (LICHOSCHERSTOW, Ж. **61**, 1020; *C.* **1930** I, 1294). Einw. von Dichlorharnstoff und Kaliumbromid s. unten.

An Kohle adsorbiertes Phenol wird durch ebenfalls adsorbiertes Brom nur sehr langsam verändert (KOLTHOFF, *R.* **46**, 306). Bei 10-stdg. Erhitzen von Phenol mit Bromcyan auf 90—100° entsteht nur wenig 4-Brom-phenol (STEINKOPF, *A.* **430**, 104). Bei der Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff erhält man bei Anwendung von 1 Mol Brom 2-Brom-phenol und 4-Brom-phenol, bei Anwendung von 2 Mol Brom 2.4-Dibrom-phenol, bei längerer Einw. von überschüssigem Brom 2.4.6-Tribrom-phenol; Wasser beschleunigt diese Reaktionen (BAINES, *Soc.* **121**, 2811). Bei der Einw. von 1 Mol Brom in Sodalösung, der nach einiger Zeit Mineralsäure zugesetzt wird, entsteht hauptsächlich 4-Brom-phenol; bei Verwendung von 2 Mol Brom erhält man ein Gemisch von 4-Brom-phenol und 2.4.6-Tribromphenol, bei der Einw. von 3 Mol Brom wird 2.4.6-Tribrom-phenol quantitativ gebildet (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 158; *C.* **1928** II, 767). Läßt man äquimolekulare Mengen Brom und Phenol in Pyridin bei 0° bzw. 15° miteinander reagieren oder bromiert man mit Hypobromit in wäßrig-alkalischer Lösung unter Kühlung, so erhält man neben wenig Di- und Tribromphenol ein Gemisch von 2- und 4-Brom-phenol mit einem Gehalt von 54—64% 2-Brom-phenol (SKRAUP, BEIFUSS, *B.* **60**, 1077). Beim Schütteln von Phenol mit 3 Mol Brom in wäßr. Kaliumbromid-Lösung (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 218), bei der Einw. von 3 Mol unterbromiger Säure in Wasser (BAINES, *Soc.* **121**, 2812; BILLMANN, RIMBERT, *Bl.* [4] **33**, 1474) und beim Schütteln mit Bromtrinitromethan in wäßrig-alkoholischer Bromwasserstoffsäure (HENDERSON, MACBETH, *Soc.* **121**, 903) erhält man 2.4.6-Tribrom-phenol. Beim Schütteln mit viel überschüssigem Brom in wäßr. Kaliumbromid-Lösung erhält man „Tribromphenolbrom" (Syst. Nr. 620) (VORTMANN bei KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 577). Phenol liefert bei der Behandlung mit Kaliumbromid und N.N′-Dichlor-harnstoff in Wasser je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen 2-Brom-phenol, 4-Brom-phenol, 2.4.6-Tribrom-phenol und Tribromphenolbrom (LICHOSCHERSTOW, Ж. **61**, 1025; *C.* **1930** I, 1294). Bei der Einw. von Aluminiumbromid in überschüssigem Brom (KOHN, FINK, *M.* **44**, 187) oder beim vorsichtigen Erhitzen mit etwas über 9 Mol Brom in Gegenwart von Eisenpulver (K., PFEIFER, *M.* **48**, 221) bildet sich Pentabromphenol. Relative Geschwindigkeit der Bildung der einzelnen Bromierungsstufen bei der Einw. von Brom in Wasser bei gleichzeitiger Gegenwart anderer bromierbarer Verbindungen: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2213, 2220, 2229; vgl. FR., *Am. Soc.* **48**, 1634. — Über die Einw. von Bromsäure auf Phenol vgl. POLLAK, *M.* **53/54**, 914.

Bei der Jodierung von Phenol in alkal. Lösung durch Jod-Kaliumjodid-Lösung entsteht bei Gegenwart von 1 Mol Natriumhydroxyd 4-Jod-phenol, bei Gegenwart von 2 Mol Natriumhydroxyd 2.4-Dijod-phenol und bei Gegenwart von 3 Mol Natriumhydroxyd 2.4.6-Trijod-phenol; sind mehr als 3 Mol Natriumhydroxyd vorhanden, so bleibt die Reaktion zunächst beim Trijodphenol stehen, das bei sehr langer Reaktionsdauer in der Kälte teilweise, beim Erwärmen schneller in Lautemanns Rot (S. 204) übergeht; in der Kälte entsteht neben Lautemanns Rot auch Dijod-phenol-jod (S. 204); erfolgt die Jodierung bei Gegenwart eines großen Überschusses an Alkali, so entsteht auch mit viel Jod nur 2.4-Dijodphenol (VORTMANN, *B.* **56**, 236); über den Mechanismus dieser Reaktion vgl. V., *B.* **56**, 234. Erwärmt man Phenol mit dem Natrium- oder Kaliumsalz des p-Toluolsulfonsäurechloramids oder -bromamids in Kaliumjodid-Lösung kurz auf 60°, so wird 2.4.6-Trijod-phenol gebildet; bei längerem Behandeln mit dem Kaliumsalz des o-Toluolsulfonsäure-jodamids in kalter wäßriger Lösung entsteht anfangs 2.4.6-Trijod-phenol, später 3.5.3′.5′-Tetrajoddiphenochinon-(4.4′) (ROBERTS, *Soc.* **123**, 2708). Geschwindigkeit der Jodierung durch Jod-Kaliumjodid-Lösung in Phosphat-Pufferlösung bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* **1927**, 2761.

Nitrosierung und Nitrierung. Bei der Einw. von salpetriger Säure auf Phenol entsteht neben 4-Nitroso-phenol (H **6**, 118; vgl. a. HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 2260) in geringer Menge auch 2-Nitroso-phenol (LESNIANSKI, *Przem. chem.* **6**, 352; *C.* **1923** IV, 497). Läßt man Natriumnitrit in einem Gemisch von gleichen Teilen 100%iger Schwefelsäure und Ameisensäure bei 0° auf Phenol einwirken, so entsteht Nitrosophenol, in einem Gemisch von 2 Teilen 100%iger Schwefelsäure und 1 Tl. Ameisensäure tritt Indophenolkondensation ein (SCHOUTISSEN, *R.* **40**, 757). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,02—1,03) auf Phenol in Wasser läßt sich im Anfangsstadium der Reaktion die Bildung von 4-Nitroso-phenol durch die Liebermannsche Nitroso-Reaktion nachweisen (KARTASCHEW, Ж. **59**, 837; *C.* **1928** I, 2940). Beim Behandeln mit salpetriger Säure im Dunkeln bei 10—12° entsteht Phenol-diazoniumnitrat-(4) (MOREL, SISLEY, *Bl.* [4] **41**, 1222—1223).

Phenol wird durch salpetrigsäurefreie Salpetersäure in wäßr. Lösung, auch in Gegenwart von 4-Nitroso-phenol, nicht nitriert (KLEMENC, SCHÖLLER, *Z. anorg. Ch.* **141**, 249, 262). Läßt man durch Wasser, Alkohol oder Eisessig verflüssigtes Phenol bei 8—9° in Salpetersäure (D: 1,35) eintropfen, so entsteht in guter Ausbeute ein Gemisch etwa gleicher Teile 2- und 4-Nitro-phenol; bei Zimmertemperatur erhält man daneben 2.4-Dinitro-phenol (BEAUCOURT, HÄMMERLE, *J. pr.* [2] **120**, 187). Über die Bildung von 2-Nitro-phenol, 4-Nitro-phenol und 2.4-Dinitro-phenol bei der Nitrierung von Phenol mit 1 n- bis 14 n-Salpetersäure, die in bezug auf Salpetrigsäure 0,0009 n ist, vgl. VEIBEL, III. Nordiska Kemistmötet **1926**, 193; *C.* **1929** I, 1440. Die Mononitrierung mit Salpetersäure verläuft in organischen Lösungsmitteln besser als in Wasser; die beste Ausbeute wird in Eisessig erzielt; bei Temperaturen bis zu 50° findet keine Teerbildung statt; bei der Einw. von 5-, 10- und 20%igen Lösungen von Salpetersäure in verschiedenen Lösungsmitteln bei 10° entstehen 2-, 4- und 3-Nitro-phenol in praktisch gleichem Verhältnis (58:39:3); bei 45° ist das Verhältnis etwas zugunsten von 2-Nitro-phenol verschoben; in Gegenwart von Quecksilber(II)-nitrat wird etwas mehr 4- und 3-Nitro-phenol gebildet (ARNALL, *Soc.* **125**, 811). Einfluß von Konzentration, Mengenverhältnis, Temperatur und Beimengungen auf den Verlauf der Nitrierung und Oxydation mit 2- bis 10%iger Salpetersäure: KARTASCHEW, Ж. **59**, 819; *C.* **1928** I, 2940; vgl. a. KA., Ж. **59**, 833, 839, 841. Bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf Phenol in konz. Schwefelsäure + Eisessig bei 15—20° erhält man geringe Mengen N-[4-Oxy-phenyl]-chinonimid-N-oxyd (K. H. MEYER, ELBERS, *B.* **54**, 342). Phenol liefert bei der Einw. von Stickstoffdioxyd in Benzol + Petroläther unter Kühlung 2- und 4-Nitro-phenol (WIELAND, *B.* **54**, 1780); beim Behandeln mit Stickstoffpentoxyd in Tetrachlorkohlenstoff Pikrinsäure (HAINES, ADKINS, *Am. Soc.* **47**, 1420). Weitere Angaben über Bildung von Pikrinsäure aus Phenol s. bei Pikrinsäure, S. 254.

Geschwindigkeit der Nitrierung mit Salpetersäure in wäßr. Lösung bei Gegenwart von salpetriger Säure bei 25°: KLEMENC, SCHÖLLER, *Z. anorg. Ch.* **141**, 249. Über den Einfluß von Quecksilber(II)-nitrat auf die Geschwindigkeit der Nitrierung von Phenol mit Salpetersäure bei Gegenwart von salpetriger Säure vgl. KL., SCH., *Z. anorg. Ch.* **141**, 256. Geschwindigkeit der Nitrierung von Phenol in absol. Alkohol durch wechselnde Mengen Salpetersäure in Abwesenheit und bei Gegenwart von wenig salpetriger Säure bei 25,5°: ARNALL, *Soc.* **123**, 3111; vgl. ZAWIDZKI, *Roczniki Chem.* **6**, 509; *C.* **1926** II, 2869. Die Nitrierung von Phenol durch Salpetersäure in absol. Alkohol bei 25,5° wird durch Harnstoff verzögert, durch kleine Mengen Hydrazinsulfat oder Phenylhydrazinhydrochlorid vollkommen unterbunden (AR., *Soc.* **123**, 3115). Geschwindigkeit der Nitrierung in Äther bei 15°: KLEMENC, SCHÖLLER, *Z. anorg. Ch.* **141**, 245. Über die Geschwindigkeit der Nitrierung in Alkohol und Äther, Aceton und einem Gemisch von 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Eisessig vgl. ARNALL, *Soc.* **125**, 811.

Phenol gibt beim Behandeln mit Kupfernitrat in Eisessig bei 26° nur 2-Nitro-phenol (MENKE, *R.* **44**, 270). Bei der Einwirkung von 1 Mol Wismutnitrat (auch in Eisessig gelöst) auf 3 Mol Phenol bei Zimmertemperatur entstehen 2- und 4-Nitro-phenol im Verhältnis 2:1,1; bei Verwendung von mehr Wismutnitrat erhält man außer 2- und 4-Nitro-phenol Pikrinsäure und harzige Produkte (SPIEGEL, HAYMANN, *B.* **59**, 203). Bei der Nitrierung durch Tetranitromethan in Pyridin bei —15° werden etwa gleiche Teile 2- und 4-Nitro-phenol gebildet (SKRAUP, BEIFUSS, *B.* **60**, 1077).

Sulfurierung. Bei 6-stdg. Erhitzen von Phenol mit viel überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure auf 100° erhält man Phenol-disulfonsäure-(2.4) und sehr wenig Phenol-sulfonsäure-(4) (CHAMOT, PRATT, *Am. Soc.* **31** [1909], 925; **32** [1910], 630; vgl. a. OBERMILLER, *B.* **40** [1907], 3640). Phenol-disulfonsäure-(2.4) entsteht ferner als Hauptprodukt, wenn man Phenol mit 90%iger Schwefelsäure 4 Stdn. im Wasserbad und nach Zufügen von etwas rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) noch weitere 5 Stdn. auf 101—103° erhitzt (DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1125). Einfluß der Temperatur und der Schwefelsäure-Konzentration auf die Sulfurierung von Phenol durch Schwefelsäure: OLSEN, GOLDSTEIN, *Ind. Eng. Chem.* **16**, 66; *C.* **1924** II, 142. Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Sulfurierung von Gemischen mit o-Kresol und mit m-Kresol mit 96%iger Schwefelsäure: CAMPBELL, *Soc.* **121**, 851, 853. Versetzt man auf 60° erwärmtes Phenol mit konz. Schwefelsäure, erhitzt 1 Std. auf dem Wasserbad und behandelt das mit Wasser verdünnte, auf 0° abgekühlte Reaktionsgemisch mit Natriumnitrat-Lösung, so erhält man Phenol-sulfonsäure-(4) und 4-Diazo-phenol-sulfonsäure-(2) (RODIONOW, MATWEEW, *B.* **57**, 1714). Beim Erhitzen von 2 Tln. Phenol mit 1 Tl. rauchender Schwefelsäure (15—20% SO_3) entsteht neben viel 4.4'-Dioxy-diphenylsulfon eine geringe Menge 2.2'-(oder 3.3')-Dioxy-diphenylsulfon (Syst. Nr. 555a) (ZEHENTER, FAUSER, *J. pr.* [2] **117**, 235). Bei 3-stdg. Erhitzen von Phenol mit viel rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 120° erhält man hauptsächlich Phenol-trisulfonsäure (84%), neben wenig Phenol-disulfonsäure-(2.4) (MARQUEYROL, CARRÉ, *Bl.* [4] **27**, 200). Phenol wird bei der Sulfurierung durch rauchende Schwefelsäure (20% SO_3) unterhalb 100° und folgenden Nitrierung durch 85%ige Salpetersäure und 96%ige Schwefelsäure unterhalb 5° in 6-Nitro-phenol-disulfonsäure-(2.4) übergeführt (SAKELLARIOS, *B.* **55**, 2848).

Phenol gibt beim Eintragen in überschüssige Chlorsulfonsäure und 24-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur Phenol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid, beim Erhitzen mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 130—155° Phenol-trisulfonsäure-(2.4.6)-trichlorid (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, RIESS, *M.* **46**, 395; DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1125). Gibt mit überschüssiger Fluorsulfonsäure in Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur Phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 56). Beim Schmelzen mit Sulfoperamidsäure $H_2N\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$ entsteht das Hydroxylaminsalz der Phenol-sulfonsäure-(4) (SOMMER, SCHULZ, NASSAU, *Z. anorg. Ch.* **147**, 144). Trägt man Anhydropyridinschwefelsäure in geschmolzenes Phenol ein und erwärmt die Schmelze kurz auf 50°, so erhält man Phenylschwefelsäure; erhitzt man die Schmelze eine $^1/_2$ Std. auf etwa 170°, so entsteht Phenol-sulfonsäure-(4) (BAUMGARTEN, *B.* **59**, 1982). Phenol liefert beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien ein Produkt, aus dem beim Einleiten von Chlor in salzsaurer Suspension Diphenyl-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid entsteht (POLLAK, RIESS, *M.* **53/54**, 99).

Einwirkung weiterer anorganischer Stoffe. Beim Erhitzen mit 0,5 Mol Selendioxyd wird x.x'-Dioxy-diphenylselenid (Syst. Nr. 555a) gebildet (TAKAMATSU, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, Nr. 5, S. 91; *C.* **1928** II, 649). Beim Behandeln von 3 Mol Phenol mit 1 Mol Selenylchlorid $SeOCl_2$ in Chloroform erhält man Tris-[4-oxy-phenyl]-selenoniumchlorid und geringe Mengen eines isomeren Tris-[oxy-phenyl]-selenoniumchlorids (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3264). Phenol reagiert mit Selensäure explosionsartig; bei gemilderter Einw. erhält man amorphe Kondensationsprodukte unbekannter Konstitution; bei der Einw. von Kaliumpyroselenat auf Kaliumphenolat entsteht das Kaliumsalz des Selensäure-monophenylesters (J. MEYER, WAGNER, *B.* **55**, 1220). Beim Eintropfen einer Lösung von Phenol in wenig Pyridin in eine Lösung von Phosphoroxychlorid in Pyridin unter zeitweiser Kühlung wird Diphenylpyrophosphat gebildet (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* **171**, 489). Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf Phenol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erst bei 65—70°, dann bei 110°, entsteht Triphenylphosphat (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 367954; *C.* **1923** II, 915; *Frdl.* **14**, 695). Erhitzt man eine Mischung von Phenol, β-Naphthol und 1.2-Dichlor-benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Phosphoroxychlorid anfangs auf 65°, dann auf 120—140°, so erhält man Phenyl-di-β-naphthyl-phosphat (Chem. Fabr. Gr.-El.). Einw. von Äthylmetaphosphat s. S. 131. Beim Schmelzen von Phenol mit Arsensäure erhielt GILTA (*Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 258; *C.* **1928** II, 1551) entgegen den Angaben von JACOBS, HEIDELBERGER (*Am. Soc.* **41**, 1440) nur 2-Oxy-phenylarsonsäure, 4-Oxy-phenylarsonsäure und Bis-[4-oxy-phenyl]-arsinsäure. Läßt man 1 Mol Siliciumtetrachlorid auf 2 Mol Phenol bei 100° einwirken, so erhält man Diphenoxy-siliciumdichlorid, Triphenoxy-siliciumchlorid und geringe Mengen Tetraphenyl-orthosilicat (JÖRG, STETTER, *J. pr.* [2] **117**, 307); erhitzt man $2^1/_4$ Mol Phenol mit 1 Mol Siliciumtetrachlorid in Benzol auf 200°, so wird außerdem noch Phenoxysiliciumtrichlorid $C_6H_5\cdot O\cdot SiCl_3$ gebildet (THOMPSON, KIPPING, *Soc.* **1929**, 1177). Über eine Reaktion mit Borsäure, die sich durch p_H-Änderungen beim Mischen wäßr. Phenol-Lösungen mit wäßr. Borat-Lösungen von p_H 8,7 bemerkbar macht, vgl. GLENZ, *Helv.* **6**, 831.

Beim Erhitzen von Phenol mit Ammoniak in Gegenwart von Aluminiumoxyd auf etwa 420° erhält man bis 12% Anilin sowie geringe Mengen Diphenyläther und Diphenylenoxyd, in Gegenwart von Thoriumoxyd entstehen bei 340—370° nur sehr geringe Mengen Anilin und Diphenyläther und Diphenylenoxyd (BRINER, FERRERO, DE LUSERNA, *Helv.* **7**, 287, 290). Wärmetönung der Reaktion mit wäßr. Natronlauge sowie mit Thallium(I)-hydroxyd-Lösung: DE FORCRAND, *C. r.* **176**, 876.

Phenol wird beim Kochen mit Quecksilber(II)-chlorid oder Quecksilber(II)-chlorid-acetat nicht mercuriert (WHITMORE, LEUCK, *Am. Soc.* **51**, 2590). Beim Versetzen einer Lösung von Phenol in wäßr. Glycerin mit Quecksilber(II)-chlorid und Natriumdicarbonat oder beim Behandeln von Natriumphenolat mit Quecksilber(II)-chlorid und Natriumdicarbonat erhält man 2- und 4-Chlormercuri-phenol (Syst. Nr. 2350) (NEOGI, CHATTERJI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 224; *C.* **1928** II, 982). Die gleichen Verbindungen entstehen auch beim Erhitzen von überschüssigem Phenol mit Quecksilber(II)-acetat auf dem Dampfbad und folgenden kurzen Kochen mit Wasser und Umsetzen mit Natriumchlorid-Lösung (WHITMORE, MIDDLETON, *Am. Soc.* **43**, 622). Beim Kochen von Phenol mit Quecksilber(II)-acetat in alkal. Lösung entsteht Anhydro-2-hydroxymercuri-phenol (Syst. Nr. 2350) (FOX, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 2196). Zur Einw. von Quecksilber(II)-acetat in neutraler oder saurer Lösung (H 121) vgl. noch PAOLINI, *G.* **51** II, 192; MAMELI, *G.* **52** I, 357. Einw. von Kupfernitrat und Wismutnitrat s. S. 127. Phenol setzt sich mit Aluminiumchlorid in Petroläther unter Chlorwasserstoff-Entwicklung zu einer zähflüssigen Masse (wahrscheinlich Aluminiumphenolat) um (HUSTON, *Am. Soc.* **46**, 2777). Korrodierende Wirkung auf Aluminiumblech: ANONYMUS, *Metallbörse* **16**, 929; *C.* **1926** II, 282; auf Gußeisen und Stahl: GIRARD, *C. r.* **181**, 215.

Einwirkung von Kohlenwasserstoffen und ihren Substitutionsprodukten. Über das Mengenverhältnis zwischen 2-Oxy-benzaldehyd und 4-Oxy-benzaldehyd bei der

Einw. von Chloroform oder Bromoform und Alkali (H 122) vgl. HODGSON, JENKINSON, *Soc.* **1929**, 469, 1641. Trocknes Kaliumphenolat liefert beim Erhitzen mit Chloroform-Dampf unter Ausschluß von Sauerstoff auf 110° Orthoameisensäure-triphenylester und 4.4'.4"-Trioxy-triphenylmethan (BAINES, DRIVER, *Soc.* **125**, 907). Leitet man Tetrachlorkohlenstoff-Dampf über Kaliumphenolat bei 170°, so wird hauptsächlich 4'.4"-Dioxy-fuchson (Aurin; Syst. Nr. 783) gebildet (BAI., DR., *Soc.* **123**, 1216). Beim Erhitzen von Phenol mit 0,55 Mol Tetrachlorkohlenstoff, 0,07 Mol Zinkchlorid und 0,5 Mol Zinkoxyd auf 120° erhält man Diphenylcarbonat und geringe Mengen 2.4'- und 4.4'-Dioxy-benzophenon; beim Erhitzen mit 0,5 Mol Tetrachlorkohlenstoff und ca. 0,4 Mol Zinkchlorid entstehen hauptsächlich 4.4'-Dioxy-benzophenon, wenig 2.4'-Dioxy-benzophenon und geringe Mengen Diphenylcarbonat; erhitzt man 3,5 Mol Phenol mit 1 Mol Tetrachlorkohlenstoff und 0,4 Mol Zinkchlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf 135°, so entstehen Aurin (32—35%), Leukoaurin, 2.4'.4"-Trioxy-triphenylcarbinol bzw. 2'.4"-Dioxy-fuchson, 9-[4-Oxy-phenyl]-xanthen und 9-[4-Oxy-phenyl]-fluoron (GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* **47**, 201, 202). Beim Belichten einer Lösung von Chlorpikrin in Phenol entsteht 4.6-Dichlor-2-nitro-phenol (PIUTTI, BADOLATO, *R. A. L.* [5] **33** I, 478). Reagiert mit Chlorpikrin in konz. Natronlauge anfangs bei 50—60°, dann bei Siedetemperatur lebhaft unter Rotfärbung und Bildung von Salicylaldehyd, Salicylsäure, 4-Oxy-benzaldehyd, 4-Oxy-benzoesäure und Aurin (BERLINGOZZI, BAD., *R. A. L.* [5] **33** I, 291). Reaktion mit Bromtrinitromethan s. S. 126, mit Tetranitromethan s. S. 127.

Während beim Kochen von Phenol mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton (CLAISEN, *A.* **418** [1919], 78) sowie bei der Umsetzung von Allylbromid mit alkoh. Natriumphenolat-Lösung (CL., *Z. ang. Ch.* **36**, 478) Allylphenyläther in etwa 90%iger Ausbeute entsteht, erhält man bei der Einw. von Allylbromid auf Natriumphenolat in Benzol oder Toluol (CL., *Z. ang. Ch.* **36**, 478; *A.* **442**, 224) nur etwa 30% Allylphenyläther neben überwiegenden Mengen 2-Allyl-phenol und wenig 2.6-Diallyl-phenol. β-Butenylbromid reagiert mit freiem Phenol bei Zimmertemperatur nur sehr langsam; läßt man β-Butenylbromid auf ein Gemisch von Phenol und der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat in Aceton einwirken, so entsteht viel β-Butenyl-phenyl-äther und wenig 2-β-Butenyl-phenol (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 544; CLAISEN, TIETZE, *B.* **59**, 2349). Bei längerer Einw. von β-Butenylbromid auf Natriumphenolat in Benzol unter anfänglicher Kühlung und späterem Kochen wird 2-β-Butenyl-phenol als Hauptprodukt gebildet (CL., T.). Beim Behandeln von Phenol mit 4-Brom-penten-(2) in Aceton bei Gegenwart von Kaliumcarbonat anfangs über Kühlung, dann auf dem Wasserbad, erhält man [Penten-(2)-yl-(4)]-phenyl-äther neben 2-[Penten-(2)-yl-(4)]-phenol (CL., *A.* **442**, 226). Phenol liefert mit Acetylen in Gegenwart von Quecksilber(II)-sulfat in alkoh. Schwefelsäure ein alkalilösliches Produkt, in Eisessig ein schmelzbares Harz (WENZKE, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **46**, 177). Kondensiert sich mit Isopren in Gegenwart geeigneter Katalysatoren zu 2.2-Dimethyl-chroman (CLAISEN, *B.* **54**, 200). Beim Kochen von Natriumphenolat mit Geranylchlorid in Toluol erhält man 2-Geranyl-phenol und Geranyl-phenyl-äther (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 55; *C.* **1927** II, 2188).

Bei längerem Kochen von Phenol mit Cyclopropylmethylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton entsteht Cyclopropylmethyl-phenyl-äther (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 214). Phenol reagiert mit Cyclohexen und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter Bildung von 12% Cyclohexyl-phenyl-äther, 15% 2-Cyclohexyl-phenol und 4% 4-Cyclohexyl-phenol; in Abwesenheit des Lösungsmittels erhält man etwa 60% 2-Cyclohexyl-phenol und 20% 4-Cyclohexyl-phenol (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 551, 554). Bei 72-stdg. Erhitzen mit Cyclohexen auf 350° entstehen 30% 2-Cyclohexyl-phenol, 12% 2.6(?)-Dicyclohexyl-phenol und andere Produkte (SKRAUP, BEIFUSS, *B.* **60**, 1074). Bei allmählicher Einw. eines Gemisches gleicher Teile konz. Schwefelsäure und Eisessig auf eine Lösung von Phenol in Cyclohexen erhält man 4-Cyclohexyl-phenol und Cyclohexylacetat; bei der Umsetzung von Phenol mit Cyclohexen bei Gegenwart von konz. Salzsäure entsteht Cyclohexyl-phenyl-äther neben wenig 4-Cyclohexyl-phenol (SCHRAUTH, QUASEBARTH, *B.* **57**, 856). Bei der Kondensation mit 1-Methyl-cyclohexen-(1) bei Gegenwart eines Gemisches gleicher Teile Eisessig und konz. Schwefelsäure wird hauptsächlich 1-Methyl-1-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan gebildet; bei Gegenwart von konz. Salzsäure entsteht außerdem viel [x-Methyl-cyclohexyl]-phenyl-äther; bei Anwendung von 1-Methyl-cyclohexen-(2) oder 1-Methyl-cyclohexen-(3) erhält man dieselben Produkte (SCH., QU.; vgl. SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1129). Phenol liefert bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad mit 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4) und konz. Salzsäure 1.3-Dimethyl-x-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan, mit trans Δ^9-Oktalin und konz. Salzsäure 1- (oder 2)-[4-Oxy-phenyl]-dekalin, mit Pinen oder Limonen und konz. Salzsäure harzartige Kondensationsprodukte (SCH., QU.). Über die Einw. von Phenol auf Pinen vgl. a. KONDAKOW, *Parf. mod.* **19**, 220; *C.* **1927** I, 193.

Ausbeuten an Diphenyläther bei der Reaktion von Kaliumphenolat mit Brombenzol in Gegenwart von Kupfer unter verschiedenen Bedingungen: WESTON, ADKINS, *Am. Soc.* **50**, 864. Bei der Einw. von Benzylchlorid auf Phenol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Petroläther unter Eiskühlung (HUSTON, *Am. Soc.* **46**, 2778) sowie beim Erhitzen von Natrium-

phenolat mit Benzylchlorid auf 150—180° oder besser bei Gegenwart von Kupfer auf 115° bis 120° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2067) entsteht 4-Benzyl-phenol. Phenol liefert bei der Kondensation mit Benzylchlorid in Gegenwart von Zink neben 4-Benzyl-phenol (H **6**, 121) auch 2-Benzyl-phenol (BAYER & Co., D.R.P. 406532; *C.* **1925** I, 1807; *Frdl.* **14**, 419 vgl. RENNIE, *Soc.* **49** [1886], 410), in Gegenwart von Zinkchlorid bei 100° 2-Benzyl-phenol, 4-Benzyl-phenol und 2.4-Dibenzyl-phenol (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 555), in Gegenwart von 38%iger Salzsäure im Rohr bei 100° 4-Benzyl-phenol, 2.4-Dibenzyl-phenol und andere Produkte (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 232). Bei der Einw. von Benzylchlorid auf Natriumphenolat oder auf Phenol und Natriumdraht in Toluol erhält man 2-Benzyl-phenol, 2.6-Dibenzyl-phenol (CLAISEN, *A.* **442**, 238; *Z. ang. Ch.* **36**, 478; D.R.P. 412169; *C.* **1925** II, **94**; *Frdl.* **15**, 267; SH., ST.) und Phenylbenzyläther (SH., ST.). Phenylbenzyläther entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von Natriumphenolat mit Benzylchlorid in wäßr. Lösung auf 105—110° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2067) oder beim Kochen von Phenol mit Benzylchlorid in verd. Natronlauge (SH., ST., *Soc.* **1929**, 554). Einw. von 3- und 4-Nitro-benzylchlorid: CLAISEN, *A.* **442**, 241. Beim Kochen von Phenol mit 4-Azido-toluol und verd. Schwefelsäure (3 Tle. Wasser + 1 Vol.-Tl. konz. Schwefelsäure) entstehen 4'-Oxy-4-methyl-diphenylamin, wenig Toluhydrochinon, p-Toluidin und Harze (BAMBERGER, BRUN, *Helv.* **6**, 939).

Cinnamylhalogenide wirken auf freies Phenol unter Erwärmung und lebhafter Halogenwasserstoff-Entwicklung ein (CLAISEN, TIETZE, *B.* **59**, 2349 Anm. 11). Bei der Einw. von Cinnamylbromid auf Phenol in Natriumalkylat-Lösung oder auf Natriumphenolat in Methanol oder Alkohol sowie beim Erwärmen von Cinnamylbromid mit Phenol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton entsteht Phenylcinnamyläther; beim Kochen von Natriumphenolat mit Cinnamylbromid in Benzol erhält man 2-Cinnamyl-phenol (CL., *A.* **442**, 232, 234; *Z. ang. Ch.* **36**, 478; CL., TIETZE, *B.* **58**, 279). Phenol oder Phenolate liefern bei der Kondensation mit 1-Chlor-hydrinden in Abwesenheit oder bei Gegenwart von Lösungsmitteln wie Benzol oder Äther bei Zimmertemperatur 1-[4-Oxy-phenyl]-hydrinden sowie geringere Mengen 1-Phenoxy-hydrinden und eine bernsteingelbe glasige Masse, die unter 8 mm Druck bei 293° siedet (COURTOT, *C. r.* **187**, 662). Eine Lösung von Phenol und Kaliumhydroxyd in Alkohol gibt beim Kochen mit 1-Brommethyl-naphthalin auf dem Wasserbad 1-Phenoxymethyl-naphthalin; reagiert analog mit 2-Brommethyl-naphthalin (SCHORIGIN, *B.* **59**, 2508).

Beim Erhitzen von Phenol mit 1 Mol Diphenylchlormethan auf 110°, am besten in Gegenwart von Zinkchlorid erhält man 4-Oxy-diphenylmethan und 2.6-Dibenzhydryl-phenol, beim Erhitzen mit 3 Mol Diphenylchlormethan auf ca. 180° 2.4.6-Tribenzhydryl-phenol und 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 799). Reagiert mit Diphenyldichlormethan bei 135—155° unter Bildung von 4.4'-Dioxy-tetraphenylmethan (MACKENZIE, *Soc.* **121**, 1698). Erwärmt man Phenol mit 1 Mol Diphenylbrommethan, so entstehen 4-Benzhydryl-phenol und geringe Mengen 2-Benzhydryl-phenol, 2.4-Dibenzhydryl-phenol und Phenylbenzhydryläther (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2247). Natriumphenolat liefert mit Diphenylbrommethan in siedendem Äther 2-Benzhydryl-phenol und sehr wenig Phenylbenzhydryläther (B., KN., *B.* **60**, 2248), in Benzol unter Kühlung 2-Benzhydryl-phenol und große Mengen harziger Produkte (CLAISEN, *A.* **442**, 245), bei Gegenwart von freiem Phenol in ätherischer Lösung annähernd gleiche Mengen 2-Benzhydryl-phenol und Phenyl-benzhydryl-äther (SCHORIGIN, *B.* **59**, 2508; B., KN., *B.* **60**, 2249); bei der Umsetzung von Natriumphenolat mit Diphenylbrommethan in heißem Alkohol erhält man wenig 4-Benzhydryl-phenol und viel Äthylbenzhydryläther (B., KN., *B.* **60**, 2249).

Einwirkung von Oxy-Verbindungen. Beim Erhitzen von Phenol mit überschüssigem Methanol in Gegenwart von Aluminiumoxyd auf 410—440° im Kohlendioxyd- oder Stickstoffstrom entstehen Hexamethylbenzol und Dimethyläther, in Gegenwart von Thoriumoxyd unter sonst gleichen Bedingungen Anisol und andere Produkte (BRINER, FERRERO, DE LUSERNA, *Helv.* 7, 293; BR., PLÜSS, PAILLARD, *Helv.* 7, 1048); erhitzt man das Phenol-Methanol-Gemisch in Gegenwart von Aluminiumoxyd unter 220 Atm. Druck auf 420—440°, so werden o-Kresol, Anisol, wenig Xanthen, Spuren Benzol und andere Produkte gebildet (IPATJEW, ORLOW, PETROW, *B.* **60**, 131; Ж. **59**, 183; IP., O., RASUWAJEW, *Bl.* [4] **37**, 1576). Über das Verhalten beim Erhitzen mit Alkohol unter analogen Bedingungen vgl. BR., PL., PAI., *Helv.* 7, 1055; IP., O., R., *Bl.* [4] **37**, 1577. Phenol gibt beim Erhitzen mit Methanol im Ammoniak-Strom in Gegenwart von Aluminiumoxyd auf 410—415° Dimethylanilin und wenig Monomethylanilin (BR., FE., DE L., *Helv.* 7, 292). Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Dimethylsulfat auf 95—120° Dimethyläther, Methylschwefelsäure, Anisol, Phenol-sulfonsäure-(4), Phenol-sulfonsäure-(4)-methylester, Anisol-sulfonsäure-(4) und Anisol-sulfonsäure-(4)-methylester (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* **176**, 900; FR., *A. ch.* [10] **14** [1930], 180). Wird in alkal. Lösung durch Chlorsulfonsäuremethylester in Anisol, durch Chlorsulfonsäureäthylester in Phenetol übergeführt (TRAUBE, *Z. ang. Ch.* **38**, 443). Über die Einw. von Chlorsulfonsäuremethylester auf Phenol vgl. a. FR., *A. ch.* [10] **14**, 179. Wärmetönung bei der Einwirkung von Phenol auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 745. Einw. von Äthylhypochlorit s. S. 126. Bei der Einw. von Methyläthylsulfat auf Phenol wird viel Anisol

und wenig Phenetol gebildet (THAYER, *Am. Soc.* **46**, 1045). Beim Kochen mit Äthylmetaphosphat in Chloroform entstehen Mono- und Diäthylphosphat, Mono- und Diphenylphosphat und Phenetol (PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 296).

Leitet man Phenol-Dampf mit Propylalkohol bei 450—500° über Aluminiumoxyd, so erhält man Propylen und wenig Propylphenyläther; erhitzt man unter 125—130 Atm. Druck auf 380—400°, so entstehen Propylen, Propyläther, Propylphenyläther, 2-Propyl-phenol, andere Propylphenole und deren Propyläther sowie gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (IPATJEW, ORLOW, PETROW, *B.* **60**, 1006; Ж. **59**, 542). Phenol liefert beim Erhitzen mit γ.γ'-Dichlor-dipropylsulfid und Natriumäthylat auf 180° γ.γ'-Diphenoxy-dipropylsulfid (BENNETT, HOCK, *Soc.* **127**, 2675). Gibt mit sek.-Butylalkohol und 70%iger Schwefelsäure bei 80° 2- und 4-sek.-Butyl-phenol, unter gleichen Bedingungen mit Isobutylalkohol 4-tert.-Butyl-phenol und mit Cyclohexanol 4-Cyclohexyl-phenol (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 733, 734).

Bei der Kondensation von Phenol mit Cyclohexanol in Gegenwart von Phosphorpentoxyd unter langsamem Erhitzen bis auf 110° entstehen 2- und 4-Cyclohexyl-phenol (SCHRAUTH, GÖRIG, *B.* **56**, 1904). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein auf 100° erhitztes Gemisch von Phenol und Anisol in Gegenwart von Zinkchlorid und folgenden Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzylchlorid erhält man 2- und 4-Oxy-diphenylmethan, 4-Methoxy-diphenylmethan, 2.4-Dibenzyl-phenol und 2.4-Dibenzyl-anisol (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 558). Phenol gibt beim Erhitzen mit 4-Brom-anisol bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd und wenig Kupfer auf 235° 4-Methoxy-diphenyläther (HARINGTON, *Biochem. J.* **20**, 310). Beim Erhitzen mit o-Kresol und Aluminiumhydroxyd auf 440—450° unter 125 Atm. Druck werden geringe Mengen Wasserstoff und Xanthen gebildet (IPATJEW, ORLOW, PETROW, *B.* **60**, 133; Ж. **59**, 185). Erhitzt man Phenol mit p-Kresol und konz. Schwefelsäure auf 160—180°, so entsteht 6.4'-Dioxy-3-methyl-diphenylsulfon (Syst. Nr. 556) (ZEHENTER, GOSCH, *J. pr.* [2] **123**, 276). Phenol reagiert mit Benzylalkohol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Petroläther oder Schwefelkohlenstoff bei 20—30° unter Bildung von 4-Benzyl-phenol (HUSTON, *Am. Soc.* **46**, 2777); bei der Umsetzung mit Benzylalkohol in verd. Schwefelsäure entsteht daneben 2-Benzyl-phenol (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 733). Phenol kondensiert sich mit Methylphenylcarbinol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Petroläther unterhalb 40° zu 1-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-äthan, mit Äthylphenylcarbinol zu 1-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-propan (HUSTON, LEWIS, GROTEMUT, *Am. Soc.* **49**, 1366). Beim Behandeln mit Benzhydrol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unterhalb 25° entsteht 4-Oxy-triphenylmethan (HU., L., G., *Am. Soc.* **49**, 1367), beim Erhitzen mit Benzhydrol in Eisessig + Schwefelsäure auf dem Wasserbad bildet sich 2.4.6-Tribenzhydryl-phenol (SCHORIGIN, *B.* **61**, 2519). Phenol kondensiert sich mit Triphenylcarbinol auch beim Kochen in Abwesenheit von Säuren zu 4-Oxy-tetraphenylmethan (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 634). 4-Oxy-tetraphenylmethan entsteht ferner beim Eintragen von Triphenylmethylphosphinsäure-dichlorid (Syst. Nr. 2292) in geschmolzenes Phenol und nachfolgenden Erhitzen auf 120° (B., HA., *Soc.* **1928**, 635; vgl. HATT, *Soc.* **1933**, 776).

Einwirkung von Oxo-Verbindungen. Kondensation von Phenol mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure sowie in Gegenwart von Kalilauge: SHONO, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 29 B; *C.* **1928** II, 879. Zur Bildung von 2- und 4-Oxy-benzylalkohol bei der Einw. von Formaldehyd auf Phenol bei Gegenwart von Natronlauge (H 6, 124) vgl. SH., *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 235 B; *C.* **1929** I, 49. Bei der Kondensation von Phenol und Formaldehyd mit Ammoniak erhält man eine Verbindung $C_{14}H_{15}O_2N$ (S. 139) (SHONO, *Chem. Abstr.* **1927**, 628; *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **30**, 39 B; *C.* **1929** II, 2040), Hexamethylentetramin-phenol, 2.2'-Dioxy-dibenzylamin und eine bei 137—138° schmelzende stickstoffhaltige Verbindung (SH., *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **32**, 212 B; *C.* **1929** II, 1543). Die Verbindung $C_{14}H_{15}O_2N$ entsteht auch beim Erhitzen von 7 Mol Phenol mit 1 Mol Hexamethylentetramin (SH., *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 30 B; *C.* **1928** II, 879). Über die Einw. von Formaldehyd auf Phenol vgl. ferner E II **1**, 624, 626 (Beginn der Abschnitte **1a** und **2b**). Phenol liefert mit Formaldehyddisulfit p-Kresol-ω-sulfonsäure (F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien [Leipzig-Berlin 1924], S. 247; *C.* **1924** II, 1093).

Phenol gibt mit Chloracetal in Eisessig + konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur Chlormethyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol (HINSBERG, D.R.P. 364039; *C.* **1923** II, 912; *Frdl.* **14**, 1280). Bei 6-wöchiger Einw. von gepulvertem Kaliumcarbonat auf eine erkaltete flüssige Schmelze von Chloralhydrat und Phenol entsteht Trichlormethyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol, das sich in Gegenwart von Eisessig + konz. Schwefelsäure mit einem weiteren Mol. Phenol zu 2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan kondensiert (PAULY, SCHANZ, *B.* **56**, 981). Phenol kondensiert sich mit Aceton bei Gegenwart von konz. Salzsäure (v. BRAUN, *A.* **472**, 65) oder bei Gegenwart von Salzsäure + Eisenchlorid (MÜLLER, *Ch. Z.* **45**, 632; *C.* **1921** III, 721) zu 2.2-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan und reagiert in gleicher Weise mit anderen Ketonen (MÜLLER). Liefert mit Mesityloxyd und konz. Schwefelsäure anfangs bei 0°, später bei 15—20° 2-Oxy-2.4.4-trimethyl-chroman (NIEDERL, *Am. Soc.* **51**, 2428).

Beim Aufbewahren von Phenol mit Cyclopentanon und konz. Salzsäure entsteht 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclopentan (v. BRAUN, *A.* **472**, 62). Über Additionsverbindungen von Phenol mit Cyclohexanon vgl. SCHMIDLIN, LANG, *B.* **43** [1910], 2819; VAVON, BERTON, *Bl.* [4] **37**, 299; I. G. Farbenind., D.R.P. 484994; *C.* **1930** I, 586; *Frdl.* **16**, 411. Beim Erwärmen von Phenol mit Cyclohexanon und konz. Schwefelsäure erhielten SCHMIDLIN, LANG (*B.* **43** [1910], 2819) 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan; die Kondensation verläuft besser in Gegenwart von konz. Salzsäure bei 36° (v. BR., *A.* **472**, 54) oder in Gegenwart von konz. Salzsäure + Eisessig bei 50° (I. G. Farbenind., D.R.P. 467728; *C.* **1929** I, 3145, *Frdl.* **16**, 409). Bei 10-stdg. Erhitzen von Phenol mit Cyclohexanon und konz. Salzsäure auf 100° entstehen 4-Cyclohexyl-phenol und andere Produkte (v. BR., *A.* **472**, 58). Natriumphenolat liefert mit 2-Chlor-cyclohexanon-(1) in Petroläther oder Toluol bzw. Phenol unterhalb 84° 1-Phenoxy-1.2-oxido-cyclohexan (Syst. Nr. 2381), beim Erhitzen mit 2-Chlor-cyclohexanon-(1) und überschüssigem Phenol auf 120° 1.2.3.4-Tetrahydro-diphenylenoxyd (Syst. Nr. 2368) (EBEL, *Helv.* **12**, 10). Bei längerer Einw. von 2 Mol Phenol auf 1 Mol 1-Methyl-cyclohexanon-(2) in konz. Salzsäure bei 38° und nachfolgender Destillation unter vermindertem Druck erhält man 2-Methyl-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan, 1-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-cyclohexen-(1) und andere Produkte (v. BRAUN, *A.* **472**, 61).

Erhitzt man äquivalente Mengen Phenol und Benzaldehyd mit konz. Salzsäure und Eisessig im Rohr im siedenden Wasserbad, so entsteht ein Gemisch von 2.6- und 2.7-Dioxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen (HINSBERG, *B.* **62**, 419). Phenol liefert bei längerem Erwärmen mit Diphenyldiazomethan in Äther auf 50—60° hauptsächlich Phenylbenzhydryläther und wenig Diphenylketazin und 2-Benzhydryl-phenol (SCHORIGIN, *B.* **59**, 2505, 2508). Beim Erhitzen von Fluorenon mit überschüssigem Phenol in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid auf 130—140° und folgenden Destillieren mit Dampf erhält man eine Verbindung $C_{25}H_{18}O_2$ (s. bei Fluorenon, Syst. Nr. 654) (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* **45**, 3075). Über die Bildung von Farbstoffen beim Zusammenbringen mit Nitrosophenol bei Gegenwart von Salpetersäure vgl. KLEMENC, SCHÖLLER, *Z. anorg. Ch.* **141**, 263. Geschwindigkeit der Reaktion mit 2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(1) in alkal. Pufferlösungen bei 20°: GIBBS, *J. phys. Chem.* **31**, 1057—1070, 1077; *J. biol. Chem.* **72**, 659. Überschüssiges Phenol kondensiert sich mit Acenaphthenchinon in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu 2-Oxo-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-acenaphthen (MATEI, *B.* **62**, 2096).

Einwirkung von Carbonsäuren. Phenol liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol in guter Ausbeute 4-Oxy-acetophenon (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 274). Bei der Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf eine Lösung von Acetonitril in Phenol in der Kälte entsteht das Hydrochlorid des Acetiminophenyläthers; Phenol reagiert analog mit Chloracetonitril, Dichloracetonitril, Trichloracetonitril, Benzonitril und Phenylessigsäurenitril (HOUBEN, *B.* **59**, 2883). Gibt mit Chloressigsäure und Natronlauge in der Wärme Phenoxyessigsäure (vgl. H **6**, 126); unter gleichen Bedingungen erhält man mit Dichloressigsäure Diphenoxyessigsäure und mit Trichloressigsäure Salicylaldehyd, 4-Oxy-benzaldehyd und Aurin; erhitzt man Natriumphenolat mit Trichloressigsäure in wenig Äther auf 190°, so erhält man nur Aurin (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 144, 145, 148). Liefert mit Trichloracetonitril bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in Äther das Hydrochlorid des Trichloracetiminophenyläthers (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] **123**, 317), bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff in Chlorbenzol nach Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis ω.ω.ω-Trichlor-4-oxy-acetophenon (H., F., *J. pr.* [2] **123**, 266; *B.* **66** [1933], 341). Bei der Umsetzung von Phenol mit Oxalylchlorid in Äther entsteht Oxalsäure-phenylester-chlorid (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* **54**, 1215; vgl. ST., *B.* **47** [1914], 1131). Bei 4-stdg. Erhitzen mit Bernsteinsäure und Zinn(IV)-chlorid wird Phenolsuccinein (Syst. Nr. 2535) gebildet (DUTT, *Soc.* **1926**, 1135). Beim Kochen eines Gemisches von Phenol, Maleinsäure und Dimethylsulfat entstehen Cumarin und p-Cumarsäuremethylester (PONNDORF, D.R.P. 362752; *C.* **1923** II, 480; *Frdl.* **14**, 548). Geschwindigkeit der Reaktion von Phenol mit Benzoylchlorid für sich und in Gegenwart von Pyridin bei 25—95°, mit Benzoylbromid und Benzoyljodid bei 25° sowie mit 3- und 4-Nitro-benzoylchlorid bei 95°: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* **9**, 730; vgl. VAN DUIN, *R.* **46**, 189; B., G., *R.* **46**, 192.

Beim Leiten von Cyansäure-Dampf in Phenol erhielt AVENARIUS (*Z. ang. Ch.* **36**, 168) nicht Allophansäure-phenylester (vgl. TUTTLE, *J.* **1857**, 451), sondern Carbamidsäure-phenylester. Phenol liefert beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff, Äthylbromid und Aluminiumchlorid 4-Oxy-dithiobenzoesäure-äthylester und andere Produkte (JÖRG, *B.* **60**, 1468). Über die Bildung von xanthogenatartigen Substanzen bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Natriumphenolat vgl. DUBSKY, *J. pr.* [2] **103**, 123. Phenol gibt beim Erhitzen mit Atrolactinsäure und 73%iger Schwefelsäure auf 125° das Lacton der 2-Oxy-α-methyl-diphenylessigsäure (LÖWENBEIN, Mitarb., *B.* **57**, 2044). Beim Behandeln mit Acetondicarbonsäure in konz. Schwefelsäure bei 25° entsteht Cumarin-essigsäure-(4) (LIMAYE, *J. indian chem. Soc.* **4** [1927], 159). Bei der Kondensation von Phenol mit 3′.5′-Dichlor-4′-oxy-benzophenon-

carbonsäure-(2) bei Gegenwart von viel Zinn(IV)-chlorid in der Siedehitze erhält man 3'.5'-Dichlor-phenolphthalein (Thiel, Müller, *B.* 55, 1319).

E I 76, Z. 12—13 v. o. statt „und CO_2 in heißem Benzol oder Toluol" lies „und dann bei 250—270° mit CO_2".

Einwirkung von Sulfonsäuren. Phenol reagiert mit Benzolsulfonsäure-benzylester bei 150° unter Bildung von 2- und 4-Benzyl-phenol, geringen Mengen Phenylbenzyläther and anderen Produkten (Földi, *B.* 61, 1613). Gibt beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] und Natronlauge auf dem Wasserbad viel [β-Chlor-äthyl]-phenyl-äther und wenig Äthylenglykol-diphenyläther (Clemo, Perkin, *Soc.* 121, 644). Beim Erhitzen von Phenol mit Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid vom Schmelzpunkt 40° bzw. 79° auf 135—140° entstehen Phenolsulfonphthalein (Syst. Nr. 2725) und wenig 4'-Oxy-benzophenon-sulfonsäure-(2), die bei weiterer Einw. von Phenol ebenfalls in Phenolsulfonphthalein übergeht (Orndorff, Sherwood, *Am. Soc.* 45, 486).

Einwirkung von Aminen, Azoverbindungen usw. und heterocyclischen Verbindungen. Phenol gibt mit Cyclohexylamin ein unbeständiges Additionsprodukt (Fouque, *A. ch.* [9] 15, 309). Liefert beim Erwärmen mit Phenylisocyanid auf dem Wasserbad 2-Oxy-phenylglyoxal-dianil (Passerini, *G.* 54, 639). Reagiert mit Diphenylcarbodiimid-hydrochlorid in der Hitze unter Bildung von O.N.N'-Triphenyl-isoharnstoff (Short, Smith, *Soc.* 121, 1807). Bei der Umsetzung mit Phenylsenföl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder bei Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Chlorwasserstoff entsteht 4-Oxy-thiobenzanilid (F. Mayer, Mombour, *B.* 62, 1921). Beim Erhitzen von Phenol mit 1 Mol Aminoacetal und konz. Salzsäure im Rohr auf 100° entsteht β-Amino-α-[4-oxy-phenyl]-äthylalkohol; bei der Umsetzung von 2 Mol Phenol mit 1 Mol Aminoacetal in Eisessig-Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder in konz. Salzsäure im Rohr bei 100° erhält man β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthylamin (Hinsberg, *B.* 56, 852; D.R.P. 360607; 373286; *C.* 1923 II, 913; IV, 662; *Frdl.* 14, 1275, 1278).

Bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von 1 Mol Phenol, 0,3 Mol Azobenzol und 0,5 Mol Zinkchlorid bei 33—35° unter Luftabschluß erhält man 4'-Amino-4-oxy-diphenyl und andere Produkte (Pummerer, Dally, *B.* 59, 2176). Beim Erhitzen eines bei 40—50° mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisches von 1 Mol Phenol und 1/2 Mol Azobenzol bis auf 200° entstehen Azinfarbstoffe vom Indulin-Typus (P., D., *B.* 59, 2178). Über die Umsetzung mit Triphenylmethylphosphinsäuredichlorid s. S. 131. Gleichgewicht der Reaktion mit Arsonoessigsäure in Eisessig bei 25°: Englund, *J. pr.* [2] 124, 201.

Phenol liefert beim Erhitzen mit Cumarin und wasserfreiem Zinkchlorid im Chlorwasserstoffstrom auf 120° γ-[2-Oxy-phenyl]-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-allylalkohol (Syst. Nr. 602) (Krishna, *Soc.* 119, 1421, 1422). Über die bei der Kondensation von Phenol mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart verschiedener Kondensationsmittel entstehenden Mengen Phenolphthalein, 1- und 2-Oxy-anthrachinon und Fluoran vgl. Copisarow, *Soc.* 117, 212. Phenolphthalein entsteht auch beim Erhitzen von Phenol mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zirkon(IV)-chlorid auf 110—120° (Krishnamurti, *C.* 1929 I, 2156). Analoge Kondensationen finden ferner statt beim Erhitzen von Phenol mit Citraconsäureanhydrid und Zinkchlorid auf 120° unter zeitweisem Einleiten von Chlorwasserstoff (Krishna, Pope, *Soc.* 119, 289), beim Erhitzen von Phenol mit Diphensäureanhydrid in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid auf 120—135° (Dutt, *Soc.* 123, 226; Underwood, Kochmann, *Am. Soc.* 45, 3073), mit Cinchomeronsäure und Zinn-(IV)-chlorid auf 100—110° (Tewari, *Soc.* 1929, 1643) sowie mit 3-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2) und Zinn(IV)-chlorid auf 100—110° (Tewari, Dutt, *J. indian chem. Soc.* 3, 162; *C.* 1926 II, 1647). Phenol liefert bei ca. 12-stdg. Erhitzen mit [d-Camphersäure]-anhydrid in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid auf dem Wasserbad „Phenolcamphorein" (Formel I), bei 8-stdg. Erhitzen auf 120—125° „Phenolcamphorein-anhydrid" (Formel II) (Singh, Rai, Lal, *Soc.* 121, 1425). Erhitzt man 4 Mol Phenol mit 1 Mol

I. $C_8H_{14}(CO{-}O){>}C{<}(C_6H_4\cdot OH)_2$ II. $C_8H_{14}(CO{-}O){>}C{<}(C_6H_4)_2{>}O$ III. $C_6H_4 \cdot C(C_6H_4\cdot OH)_2 \cdot NH \cdot SO_2$ (Ring) IV. $C_6H_4 \cdot C(C_6H_4\cdot OH)_2 \cdot O \cdot SO_2$ (Ring)

Saccharin und 2 Mol konz. Schwefelsäure 10 Stdn. auf 100—110°, so erhält man Phenolsulfamphthalein (Formel III; Syst. Nr. 4255) (Dutt, *Soc.* 121, 2390), bei 48-stdg. Erhitzen von 5 Mol Phenol mit 1 Mol Saccharin und 4 Mol konz. Schwefelsäure auf 120° entsteht Phenolsulfonphthalein (Formel IV; Syst. Nr. 2725) (Freas, Provine, *Am. Soc.* 50, 2017). Über die Kondensation von Phenol mit Hexamethylentetramin s. S. 131.

Phenol liefert mit Kautschukbromid und Eisenchlorid bei 90—120° Bis-[4-oxy-phenyl]-hydrokautschuk (H 30, 61), mit Guttaperchabromid und Eisenchlorid bei 110—120° Bis-[4-oxy-phenyl]-hydroguttapercha (H 30, 80) (Geiger, *Helv.* 10, 533, 537). Über die Bildung

von Azofarbstoffen bei der Einw. von Phenol auf diazotierte Wolle oder Seide vgl. GROOT, *Chem. Weekb.* **21**, 453; *C.* **1925** I, 168. Einw. auf Eiweißstoffe in der Hitze: HERZOG, KRAHN, *H.* **134**, 291.

Biochemisches Verhalten und physiologische Wirkung.

Zersetzung durch Bodenbakterien: GRAY, THORNTON, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **73**, 75; *C.* **1928** I, 1052. Phenol nimmt bei der Autoxydation in Gegenwart von Tyrosinase aus Mehlwürmern bei p_H 7,6 3,4 Atome Sauerstoff auf (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1381). Beim Leiten von Luft durch ein Gemisch von Phenol, Anilin und Tyrosinase-Lösung bei p_H 6,5—7,0 entsteht 4.5-Dianilino-benzochinon-(1.2) (Syst. Nr. 1874) (P., R., *Biochem. J.* **21**, 1375). Oxydation durch Sauerstoff in Gegenwart von Enzymen aus Kartoffeln: BOAS, MERKENSCHLAGER, *Bio. Z.* **155**, 215; v. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **162**, 406. Über die Oxydation von Phenol durch Tyrosinase vgl. auch WEIDENHAGEN, HEINRICH, *Z. Verein dtsch. Zuckerind.* **78** [1928], 500; C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, Suppl. Bd. II [den Haag 1939], S. 1610; W. FRANKE in F. F. NORD, R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie, Bd. II [Leipzig 1940], S. 731; H. S. RAPER in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, Bd. III [Leipzig 1941], S. 2476. In Gegenwart von Phenol werden Glycin und Alanin durch Tyrosinase unter Ammoniak-Abgabe oxydiert (HAPPOLD, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 98).

Zusammenfassende Darstellung über das physiologische Verhalten und die keimtötende Wirkung s. bei J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 117—142. Einfluß von Phenol auf die Geschwindigkeit der alkoholischen Gärung durch frische und getrocknete Unterhefen: v. EULER, BRUNIUS, *H.* **160**, 246ff.; MAMELI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **8**, 561; *C.* **1927** I, 1023; ABDERHALDEN, *Fermentf.* **9**, 389; *C.* **1928** II, 584; durch Acetonhefe: DANN, QUASTEL, *Biochem. J.* **22**, 253. Einfluß auf die Phosphorylierung von Glucose und Maltose durch Trockenunterhefe: v. EU., BR.

Bactericide Wirkung unter verschiedenen Bedingungen: MILLER, *J. phys. Chem.* **24**, 566; LEMON, *J. phys. Chem.* **24**, 570; LAIRD, *J. phys. Chem.* **24**, 667; BURGESS, *J. phys. Chem.* **24**, 738; TRAUBE, SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 94; MORGAN, COOPER, *Biochem. J.* **15**, 591; MO., COO., BURTT, *Biochem. J.* **17**, 32; GLASER, PRÜFER, *Bio. Z.* **137**, 436; GL., WULWEK, *Bio. Z.* **145**, 527; COO., FORSTNER, *Biochem. J.* **18**, 942, 944; *J. Soc. chem. Ind.* **45** [1926] T, 94; *C.* **1926** II, 239; SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 133; *C.* **1925** I, 2699; KURODA, *Bio. Z.* **169**, 282; EISLER, *Bio. Z.* **172**, 157; ORNSTEIN, *Z. Hyg. Inf.-Kr.* **106**, 346; *C.* **1926** II, 1073; ENGELHARDT, *Bio. Z.* **190**, 220; LEONARD, HEACOCK, *Am. J. Pharm.* **99**, 338; *C.* **1927** II, 1599; FROBISHER, *Ber. Physiol.* **40**, 597; *C.* **1927** II, 1711; COOPER, HAINES, *Biochem. J.* **22**, 322; **23**, 7; CAIUS, KAMAT, NAIDU, *Indian J. med. Res.* **15**, 328; *C.* **1928** I, 1538; COURMONT, MOREL, BAY, *Parf. mod.* **21**, 167; *C.* **1928** II, 2199; HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1534; CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 720. Sterilisierende Wirkung von Phenol auf tierische Lymphe: BABES, BOBES, *Bl. Sect. scient. Acad. roum.* **6**, 39; *C.* **1921** II, 52. Beeinflussung der biochemischen Eigenschaften von Bacillus coli communis durch wiederholte Züchtung in phenolhaltigen Nährböden: LOMMEL, *C. r. Soc. Biol.* **95**, 711; *C.* **1927** I, 304. Einfluß auf die Leuchtkraft von Leuchtbakterien: POLÁK, *Ber. Physiol.* **41**, 412; *C.* **1928** I 367. Keimtötende Wirkung auf Hefen: MILLER, *J. phys. Chem.* **24**, 569; FRASER, *J. phys. Chem.* **25**, 1; FULMER, *J. phys. Chem.* **25**, 10; LÜERS, WEINFURTNER, *Wschr. Brau.* **43**, 37; *C.* **1926** I, 2123. Einfluß von Phenol auf das Wachstum von Hefe in Bierwürze bei 25°: CLARK, *J. phys. Chem.* **28**, 221. Entwicklungshemmende Wirkung auf Penicillium glaucum: SABALITSCHKA, DIETRICH, BÖHM, *Pharm. Ztg.* **71**, 834; *C.* **1926** II, 1959. Wirkung auf Pflanzen: A. MÜLLER, *Z. angew. Entomol.* **12**, Beiheft Nr. 8, S. 48ff.; *C.* **1926** II, 2446.

Giftwirkung auf Paramaecien: HEGNER, SHAW, MANWELL, *Am. J. Hyg.* **8** [1928], 571; CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 723. Insecticide Wirkung: TITSCHACK, *Z. tech. Biol.* **10**, 129; *C.* **1922** III, 945; TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46** T, 370; *C.* **1927** II, 1884. Tödliche Dosis für Hunde: BOND, HAAG, *J. am. pharm. Assoc.* **14** [1925], 119; HASKELL, ALLEY, RICHMOND, *J. Labor. clin. Med.* **12**, 315; *C.* **1927** I, 2341; für Mäuse: KASE, *Bio. Z.* **205**, 22. Giftwirkung auf Kaninchen: KASE, *Bio. Z.* **205**, 25; K., SEKI, *Bio. Z.* **205**, 30. Über Phenolvergiftung beim Menschen vgl. z. B. BECHER, LITZNER, *Klin. Wschr.* **5**, 1373; *C.* **1926** II, 1883. Campher wirkt nicht als Gegenmittel bei Phenolvergiftungen, sondern erhöht die Giftwirkung des Phenols (BOND, HAAG, *J. am. pharm. Assoc.* **14**, 118; *C.* **1925** I, 2239). Ätzende Wirkung auf die Haut von Meerschweinchen: W. MÜLLER, *Z. exp. Med.* **59**, 460; *C.* **1928** I, 2962; auf die menschliche Haut: ROBERTS, *Ber. Physiol.* **40**, 847; *C.* **1927** II, 2207. Reizwirkung auf Auge und Zunge des Menschen: RIKL, *Ar. Pth.* **138**, 195; *C.* **1928** II, 1123. Einfluß von Phenol auf den Schwefelstoffwechsel des Schweins: SHIPLE, MULDOON, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **60**, 61; des Hundes: COOMBS, HELE, *Biochem. J.* **20**, 610, 611. Wirkung auf das Blutbild beim Kaninchen: BUSACCA, *Arch. Farmacol. sperim.*

28, 145; C. 1920 III, 725. Über das Verhalten von Phenol im tierischen Organismus vgl. a. PELKAN, WHIPPLE, J. biol. Chem. 50, 499. [KOBEL]

Verwendung.

Über Herstellung von Kunstharzen durch Kondensation mit Formaldehyd vgl. die E II 1, 629 zitierte Buchliteratur. Überführung von Phenolformaldehydharzen in Quecksilberverbindungen: Holzverkohlungsindustrie A.-G., D.R.P. 337061; C. 1921 IV, 219; Frdl. 13, 996. Überführung in Harze durch Oxydation: F. FISCHER, D.R.P. 347521; Frdl. 13, 684; PUMMERER, D.R.P. 370083; Frdl. 14, 671; durch Einw. von Schwefel: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 379003, 418498; Frdl. 14, 646; 15, 1186; durch Einw. von Thionylchlorid: Höchster Farbw., D.R.P. 362383; C. 1923 II, 921; Frdl. 14, 645; durch Einw. von Dischwefeldichlorid: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 425798; C. 1926 I, 2854; Frdl. 15, 1188; durch Kondensation mit Benzylchlorid: Chem. Fabr. SCHERING, FREUND, JORDAN, D.R.P. 417668; C. 1925 II, 2102; Frdl. 15, 1173.

Darstellung nichtfärbender Schwefelderivate und Anwendung dieser Produkte (Katanole; vgl. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. 6 [Berlin-Wien 1930], S. 491) zur Fixierung basischer Farbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 388186, 399898; C. 1924 II, 764, 2427; Frdl. 14, 696, 1074; BAYER & Co., D.R.P. 400242, 406675, 409782, 409783; C. 1925 I, 1261, 1670, 1911, 2513; Frdl. 14, 1069, 1071, 1072; 15, 1290; I. G. Farbenind., D.R.P. 436523, 437977; C. 1927 I, 188, 3229; Frdl. 15, 1288, 1289. Überführung in ein öliges Produkt durch Kochen mit Benzylchlorid: KALLE & Co., D.R.P. 346384; C. 1922 II, 1140; Frdl. 14, 1200; in Öle und Harze durch Einw. von Limonen: WUYTS, D.R.P. 396106; Frdl. 14, 666.

Über Herstellung gerbend wirkender Kondensationsprodukte aus Phenol vgl. z. B. BASF, D.R.P. 360426; C. 1923 II, 546; Frdl. 14, 605; Elektrochem. Werke, BOSSHARD, STRAUSS, D.R.P. 386012; C. 1924 I, 1730; Frdl. 14, 592; Chem. Fabr. Worms, D.R.P. 386469, 386470; Frdl. 14, 576, 577; Höchster Farbw., D.R.P. 388628, 389360; C. 1924 II, 762, 1423; Frdl. 14, 597, 599; HASSLER, D.R.P. 410973; C. 1925 I, 2599; Frdl. 15, 1290; I. G. Farbenind., D.R.P. 475827; Frdl. 16, 2178.

Phenol erhöht die Klopffestigkeit von Treibstoffen (EGERTON, GATES, J. Inst. Petr. Technol. 13, 279; C. 1928 II, 211).

Analytisches.

Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 492. — Mit Vanillin und konz. Salzsäure gibt reines Phenol höchstens eine ganz schwache, o- und m-Kresol enthaltendes eine deutliche Rosafärbung (WARE, Quart. J. Pharm. Pharmacol. 2 [1929], 265).

Literatur über Nachweis und Bestimmung von Phenol (und Phenolen): BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. [Berlin 1931—1934], Bd. I, S. 422; Bd. II, S. 66, 386; Bd. III, S. 957, 1030, 1190; Bd. IV, S. 190, 268, 301, 314—333, 356, 579, 812, 1009; Bd. V, S. 853, 1240; Ergw. zur 8. Aufl. von J. D'ANS [1939—1940], Bd. I, S. 35; Bd. II, S. 242; Bd. III, S. 659, 663. Zusammenfassende Übersicht über Nachweismethoden: GIBBS, Chem. Reviews 3 [1926/27], 291.

Nachweis. Mikrochemischer Nachweis durch Überführung in 2.4.6-Tribrom-phenol, Pikrinsäure und 4-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') und durch Kondensation mit 4-Nitrosodimethylanilin: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 30. Nachweis durch Überführung in 3.5-Dinitro-benzoesäure-phenylester (F: 145—146°): BROWN, KREMERS, J. am. Pharm. Assoc. 11, 607; C. 1923 III, 1358; vgl. a. REICHSTEIN, Helv. 9, 801.

Farbreaktionen. Beim Erwärmen verd. Phenol-Lösungen mit 3%igem Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ammoniumphosphat oder Natriumarseniat tritt eine rote Färbung auf (BELLUSSI, Arch. Farmacol. sperim. 33, 190; C. 1922 IV, 1075). Versetzt man 10—15 cm³ einer verdünnten wäßrigen Phenol-Lösung mit 5—10 Tropfen Ammoniak, 0,05 bis 0,1 g Natriumpersulfat und 4—5 Tropfen 0.1-n Silbernitrat-Lösung, so entsteht eine grüne Färbung, die bei einem Gehalt von mehr als 0,05 g Phenol in 1 l in Blau, bei geringeren Phenolgehalten in Gelb übergeht (ESCAICH, J. Pharm. Chim. [7], 22, 140; C. 1920 IV, 598). Phenolhaltige Flüssigkeiten geben in Gegenwart eines Tropfens 10%iger Natriumnitrit-Lösung beim Unterschichten mit konz. Schwefelsäure einen unten smaragdgrün, oben rubinrot gefärbten Ring (RODILLON, J. Pharm. Chim. [7] 23, 137; C. 1921 II, 839). Phenol gibt mit einer Lösung von 0,5 g eines Gemisches aus 1 Tl. Natriumnitrit, 1 Tl. Natrium- oder Kaliumnitrat und 2 Tln. wasserfreiem Natriumsulfat in 10 cm³ konz. Salzsäure nach 2 Min. eine karminrote Färbung, die beim Eingießen in überschüssiges 10%iges Ammoniak in Smaragdgrün übergeht; versetzt man die karminrote Lösung mit 1—2 Tropfen Formalin-Lösung,

so geht die Färbung in Purpur, beim nachfolgenden Eingießen in Ammoniak in ein tiefes Blau über; die Reaktion eignet sich zur Unterscheidung zwischen Phenol und den Kresolen (WARE, *Analyst* **52**, 335; *C.* **1927** II, 1182; vgl. W., *Pharm. J.* [4] **64**, 775; *C.* **1927** II, 1599). Mechanismus der Farbreaktionen mit salpetriger Säure und mit Millons Reagens: GIBBS, *J. biol. Chem.* **71**, **445**. Farbreaktionen mit Nitroprussidnatrium bei Gegenwart von Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **67**, 567; *C.* **1926** II, 2207; **1928** I, 1557. Phenol gibt mit Selendioxyd oder Natriumselenit in konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 812; *C.* **1926** II, 925). Gibt mit Ammoniummetavanadat in konz. Schwefelsäure eine intensiv blaue, beim Erwärmen in Braunrot, beim Verdünnen mit Wasser in Hellolivgrün, beim Übersättigen mit Natronlauge in Orangerot übergehende Färbung (PARRI, *Giorn. Farm. Chim.* **72**, 246; *C.* **1924** I, 692).

Farbreaktionen mit Formaldehyd, Dioxyaceton und Weinsäure in konz. Schwefelsäure: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 251; *C.* **1929** II, 2702; mit verschiedenen Aldehyden in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68**, 563, 564; *C.* **1927** II, 2696; **1928** I, 1558; mit verschiedenen äther. Ölen in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *Mag. gyógysz. Társ. Ért.* **4** [1928], 294—310. Nachweis in Bakterienkulturen durch die auf der Überführung in Indophenol beruhende Farbreaktion mit 4-Amino-phenol und Natriumhypochlorit: FRIEBER, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [I] **86**, 59; *C.* **1921** II, 980. Nachweis durch Kuppeln mit 4-Nitrobenzol-diazoniumchlorid-(1) und spektroskopische Untersuchung von alkal. Lösungen des entstandenen Farbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: PALKIN, WALES, *Am. Soc.* **46**, 1490; **48**, 812. Farbreaktionen mit den Diazoverbindungen aus 2-Amino-anthrachinon und aus verschiedenen Aminoazofarbstoffen in alkal. Lösungen: DUBSKÝ, OKÁČ, *R.* **46**, 298, 300, 302. Phenol gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure ebenso wie zahlreiche andere Phenole eine orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 374; *C.* **1927** II, 143). Farbreaktionen des Phenols s. a. bei den Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung (s. u.). Analysengang zum Nachweis von Phenol in pharmazeutischen Präparaten: ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth. Ztg.* **41** [1926], 503.

Versuche zum Nachweis neben anderen Phenolen durch Fällung mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 254, 259; *C.* **1929** II, 2703.

Bestimmung von Phenol im Gemisch mit Kresolen auf Grund der Erniedrigung des Erstarrungspunktes von Phenolhydrat: HOFFERT, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 334 T; *C.* **1923** II, 425. Potentiometrische und konduktometrische Titration s. S. 123. Phenol läßt sich mit Natronlauge in Gegenwart von Tropäolin O auf 1% genau titrieren (KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* **115**, 179). Acidimetrische Bestimmung in Abwässern mit Hilfe von Alizaringelb und Phenolphthalein: DEHE, *Ch. Z.* **52**, 985; *C.* **1929** I, 1251.

Kritik einiger Modifikationen der Bestimmung von Phenol mit Hilfe von Bromid und Bromat nach KOPPESCHAAR (vgl. H 135; E I 77): DITZ, *Fr.* **77**, 186. Abänderungen des Verfahrens von KOPPESCHAAR werden noch z. B. von WILLIAMS (*Ind. Eng. Chem.* **19**, 530; *C.* **1927** II, 2696) und DEL MUNDO (*Philippine J. Sci.* **33**, 367; *C.* **1927** II, 2772) mitgeteilt; vgl. a. ULRICH, KATHER, *Z. ang. Ch.* **29**, 230. Anwendung des Verfahrens von KOPPESCHAAR zur Gehaltsbestimmung von Acidum carbolicum liquefactum: RUPP, MAISS, *Ar.* **1924**, 10.

Zur jodometrischen Bestimmung versetzt man eine ca. 0,1 g Phenol in 20 cm³ und auf 1 Mol Phenol mindestens 4 Mol Natronlauge enthaltende Lösung mit überschüssiger Jod-Lösung und säuert nach 5 Min. an; hierbei fällt 2.4.6-Trijod-phenol aus, der Überschuß an Jod kann in einem aliquoten Teil der überstehenden Flüssigkeit bestimmt werden (VORTMANN, *B.* **56**, 237). Jodometrische Bestimmung auf Grund der Reaktion mit Kaliumjodid und Salzen von p-Toluolsulfonsäure-halogenamiden (S. 126): ROBERTS, *Soc.* **123**, 2708. Jodometrische Bestimmung in Abwässern: DEHE, *Ch. Z.* **52**, 985; *C.* **1929** I, 1251. Verhalten bei der Jodzahl-Bestimmung nach HÜBL und WIJS: MACLEAN, THOMAS, *Biochem. J.* **15**, 321. — Bestimmung von Phenol im Rohkresol durch Überführung in Pikrinsäure und Wägung: QVIST, *Fr.* **68**, 263, 268—273.

Colorimetrische Bestimmung mit Hilfe der Millonschen Reaktion im Blut: HAAS, SCHLESINGER, *Ar. Pth.* **104**, 63, 64; *C.* **1925** I, 734; BECHER, LITZNER, TÄGLICH, *Z. klin. Med.* **104**, 193; *C.* **1926** II, 3067; in Gemischen mit Glycerin: DENIGÈS, *Bl. Trav. pharm. Bordeaux* **65**, 118; *C.* **1928** I, 1558. Die bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit Millons Reagens in salpetersaurer Lösung entstehende tiefrote Färbung geht auf Zusatz von Formaldehyd-Lösung in Gelb über; diese Reaktion kann zur colorimetrischen Bestimmung im Gemisch mit anderen Phenolen dienen (CHAPIN, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 772; *C.* **1920** IV, 666). — Die colorimetrische Bestimmung mit Hilfe von Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure nach FOLIN, DENIS (*J. biol. Chem.* **22** [1915], 309) ist unspezifisch (HAAS, SCHLESINGER, *Ar. Pth.* **104** [1924], 58; THEIS, BENEDICT, *J. biol. Chem.* **61**, 67; LIEBERT, DEERNS, *Chem. Weekb.* **25** [1918], 104; SCHEINER, *Bio. Z.* **205**, 251, 254; vgl. a. GORTNER, HOLM, *Am. Soc.* **42**, 1692; CHAPIN, *J. biol. Chem.* **47**, 310; FÜRTH, FLEISCHMANN, *Bio. Z.* **127**, 139) und eignet sich nicht zur getrennten Bestimmung von freiem und gebundenem Phenol (H., SCHL.). Abänderungen des

Verfahrens von FOLIN, DENIS werden von PELKAN (*J. biol. Chem.* **50**, 494) und RAKESTRAW (*J. biol. Chem.* **56**, 109, 115) für die Bestimmung im Blut, von TISDALL (*J. biol. Chem.* **44**, 420) und GOIFFON, NEPVEUX (*C. r. Soc. Biol.* **89**, 1213; *C.* **1924** I, 1070) für die Bestimmung im Harn, von VORCE (*Ind. Eng. Chem.* **17**, 751; *C.* **1925** II, 1888), LIEBERT, DEERNS (*Chem. Weekb.* **25**, 104; *C.* **1928** I, 1901) und CZENSNY (*Ch. Z.* **53** [1929], 422), für die Bestimmung in Wasser und Abwasser vorgeschlagen.

Phenol gibt mit 2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(1) in alkal. Puffer-Lösungen (p_H = 9,0—9,5) eine durch Bildung von Dibromindophenol verursachte intensive Blaufärbung; die Reaktion ist noch bei Verdünnungen von $1:2 \times 10^7$ wahrnehmbar und eignet sich zur spektrophotometrischen Bestimmung (GIBBS, *J. biol. Chem.* **72**, 652, 657; vgl. a. G., *J. phys. Chem.* **31**, 1052, 1057). — Colorimetrische Bestimmung von Phenolen im Blut mit Hilfe von diazotiertem 4-Nitro-anilin: THEIS, BENEDICT, *J. biol. Chem.* **61**, 68. Bestimmung durch Titration (Tüpfelreaktion) mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in Gegenwart von basischem Bleiacetat: CHAPIN, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 569; *C.* **1920** IV, 337. Nachweis und quantitative Bestimmung, auch neben anderen Phenolen, durch die Farbreaktion mit diazotierter Sulfanilsäure in alkal. Lösung: HANKE, KOESSLER, *J. biol. Chem.* **50**, 235, 246, 271.

Additionelle Verbindungen und Salze des Phenols (Phenolate).

Hydrat $C_6H_6O + {}^1/_2 H_2O$ (H 136; E I 77). Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 15,9°; bildet Eutektika mit Phenol (F: 15,8°) und mit Wasser (F: —8,5°) (RHODES, MARKLEY, *J. phys. Chem.* **25**, 527; vgl. HOFFERT, *J. Soc. chem. Ind.* **41** [1922], 334 T).

Hydrazinphenolat $2C_6H_6O + N_2H_4$ [1]) (vgl. H 136). *B.* Beim Eintragen von 1 Mol Hydrazin in 2 Mol geschmolzenes Phenol oder beim Erhitzen von Phenol und Hydrazin im Rohr auf 200° (E. MÜLLER, KRAEMER-WILLENBERG, *B.* **57**, 577, 580). Krystalle (aus Petroläther). F: 63°. Kp: 176—178°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Äther und Petroläther. Löst sich in Wasser unter teilweiser Abspaltung von Phenol; beim Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßr. Lösung erfolgt vollständige Spaltung. Zersetzt sich beim Aufbewahren, auch unter Luftabschluß und geht in ein dunkles Öl über.

Lithiumphenolat $LiO \cdot C_6H_5$ (E I 78). Nicht rein erhalten. Schwach bräunliche Krystallkrusten (F. FISCHER, EHRHARDT, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 249; *C.* **1921** I, 763). Zersetzt sich im Stickstoffstrom bei 450—500° unter Bildung von Phenol, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Methan, Wasserstoff und geringen Mengen flüssiger Produkte. — Natriumphenolat $NaO \cdot C_6H_5$ (H 136; E I 78). *Darst.:* F. FISCHER, EHRHARDT, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 241; *C.* **1921** I, 763; MELDRUM, PATEL, *J. indian chem. Soc.* **5**, 92; *C.* **1928** I, 2388. Nadeln. F: 59—60° (M., P.). Absorptionsspektrum s. S. 118. Löslich in flüssigem Ammoniak (KRAUS, WHITE, *Am. Soc.* **45**, 770). Löslichkeit in Natronlauge s. S. 119. Lösungsvermögen wäßr. Natriumphenolat-Lösungen für Cyclohexanol: H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 724. Hydrolysenkonstante von Natriumphenolat: JOB, *C. r.* **186**, 1547. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Luftausschluß unter Bildung von Wasserstoff, Kohlenstoff und Natriumhydroxyd (DURAND, *C. r.* **172**, 1506), beim Erhitzen in Stickstoffstrom auf 450—600° unter Verkohlung, Bildung geringer Mengen Phenol und Natriumcyanid und Entwicklung von Wasserstoff, Methan und wechselnder Mengen Kohlenoxyd (F., E., *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 242). Thermische Zersetzung im Kohlendioxyd-, Wasserstoff- oder Kohlenoxyd-Strom und in Gegenwart von Natriumformiat oder von Natriumformiat oder Natriumhydroxyd + Holzkohle: F., E., *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 245—248. — Kaliumphenolat $KO \cdot C_6H_5$ (H 136; E I 77). *Darst.:* F. FISCHER, EHRHARDT, *Abh. Kenntnis Kohle* **4** [1920], 248; ERLENMEYER, *Helv.* **9**, 649; MELDRUM, PATEL, *J. indian chem. Soc.* **5**, 92; *C.* **1928** I, 2888. In Tafeln übergehende Nadeln; F: 103—104° (M., P.). Unlöslich in absol. Äther und absol. Pyridin; wasserhaltige Präparate sind in Pyridin löslich (ERL.). Zersetzt sich beim Erhitzen im Stickstoffstrom von ca. 500° an; der Zerfall verläuft analog dem des Natriumphenolats (FISCHER, EHRHARDT). Geschwindigkeit der Verseifung von Estern der Essigsäure und Propionsäure durch Lösungen von Kaliumphenolat in absol. und wasserhaltigem Alkohol bei 70°: GYNGELL, *Soc.* **1926**, 2490; **1928**, 1785. — $KO \cdot C_6H_5 + 2H_2O$ (E I 78). Blätter (aus Wasser) (ERLENMEYER, *Helv.* **9**, 649). — $KO \cdot C_6H_5 + 3C_6H_6O$ (H 136; E I 78). *B.* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung von Phenol in Kalilauge bei 0° (H. MEYER, *Fr.* **64**, 73). Nadeln (aus Benzol).

---

[1]) Diese Zusammensetzung des Hydrazinphenolats ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von SSKMISCHIN (*Ž. obšč. Chim.* **7**, 788; *C.* **1941** I, 1402) durch thermische Analyse des Systems Phenol-Hydrazin bestätigt worden; ein Salz von der Zusammensetzung $4C_6H_6O + N_2H_4$ (vgl. H 136), die anscheinend auch STRECKER, HEISKE (*B.* **57**, 1370) ihrem bei der Spaltung von Triphenylphosphit mit Hydrazin erhaltenen Hydrazinphenolat (F: 63—64°) zuschreiben, konnte nicht beobachtet werden.

F: 114°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroin und Tetralin. Wird durch Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur völlig gespalten.

Berylliumphenolat $Be(OC_6H_5)_2$. Nicht ganz rein erhalten. Amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser (FRICKE, HAVESTADT, *Z. anorg. Ch.* **146**, 123). An der Luft haltbar. Wird beim Erhitzen mit Wasser zersetzt. — Magnesium-bromid-phenolat, Phenoxymagnesiumbromid $C_6H_5 \cdot O \cdot MgBr$. *B.* Durch Umsetzung von Phenol mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (IWANOW, *C. r.* **188**, 1260; GILMAN, SCHULZE, *R.* **47**, 755). Thermische Zersetzung: IW. Reagiert heftig mit Thionylchlorid in Benzol (G., SCH.). Wird durch Diäthylsulfat nicht verändert (G., SCH.). Gibt mit Chlordimethyläther in Benzol harzige Produkte (G., SCH.). Bei der Umsetzung mit 1 Mol Diazomethan in Benzol + Äther erhält man Anisol und andere Produkte (G., SCH.). Liefert beim Behandeln mit Keten in Äther Phenylacetat und eine höher siedende Flüssigkeit (G., SCH.). Führt Diphenyldiazomethan fast vollständig in Benzophenonazin über (G., SCH.). Reagiert mit N-Brom-benzamid in Benzol unter Bildung von N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff und Benzamid (G., SCH.). — Magnesium-jodid-phenolat, Phenoxymagnesiumjodid $C_6H_5 \cdot O \cdot MgI$ (E I 78). *B.* Aus Phenol und Äthylmagnesiumjodid in Äther (GILMAN, SCHULZE, *R.* **47**, 755). Reagiert mit Phenylisocyanat in Äther + Benzol unter Bildung von Carbanilsäure-phenylester. — Calciumphenolate: $Ca(O \cdot C_6H_5)_2 + 2H_2O$ (E I 78). Gibt bei der trocknen Destillation im Stickstoffstrom viel Phenol (F. FISCHER, EHRHARDT, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 251; *C.* **1921** I, 762). — $Ca(OH) \cdot O \cdot C_6H_5$. Krystallinisch. Zersetzt sich im Stickstoffstrom gegen 450° unter Entwicklung von Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd und Bildung flüssiger Produkte (F.). — Bariumphenolat $Ba(O \cdot C_6H_5)_2$. Zersetzt sich im Stickstoffstrom von ca. 450° an unter Entwicklung von Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd und Bildung geringer Mengen Phenol (F., E., *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 252).

Basisches Cadmiumphenolat $HO \cdot Cd \cdot O \cdot C_6H_5$. Talkumähnliches lockeres Pulver. Unlöslich in Wasser (Chem. Fabr. v. Heyden, D.R.P. 433102; *C.* **1926** II, 2494; *Frdl.* **15**, 1598).

Aluminiumphenolat $Al(O \cdot C_6H_5)_3$ (H 137; E I 78). *B.* Über Bildung durch Einw. von Aluminiumchlorid auf Phenol in Petroläther vgl. HUSTON, *Am. Soc.* **46**, 2777. Zur thermischen Zersetzung vgl. noch F. FISCHER, EHRHARDT, *Abh. Kenntnis Kohle* **4** [1919], 254. — Thallium(I)-phenolat $TlO \cdot C_6H_5$ (H 137). Nadeln. F: 231—235° (CHRISTIE, MENZIES, *Soc.* **127**, 2373). Unlöslich in Äther (DE FORCRAND, *C. r.* **176**, 22). Über Wärmetönung der Auflösung in Wasser vgl. DE F., *C. r.* **182**, 1192.

Zirkonphenolat $Zr(O \cdot C_6H_5)_4$. Nadeln (JANTSCH, *J. pr.* [2] **115**, 15). — $ZrCl(O \cdot C_6H_5)_3$. Nicht ganz rein erhalten. Nadeln (J.). — Bleiphenolate: $Pb(OH) \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 137). *B.* Durch Auflösen von Bleioxyd in Phenol oder durch Umsetzen von Kaliumphenolat mit Bleiacetat in Wasser (F. FISCHER, EHRHARDT, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 257; *C.* **1921** I, 762). Körniger Niederschlag. Löslich in hochsiedendem Teerbenzol. Gibt beim Erhitzen im Rohr Phenol, Diphenylenoxyd und ein hochsiedendes rotbraunes Öl. — $Pb(O \cdot C_6H_5)_2 + Pb(OH)(O_2C \cdot CH_3)$. *B.* Beim Behandeln von Phenol mit basischer Bleiacetat-Lösung bei 20° (GIBSON, MATTHEWS, *Soc.* **1928**, 600). Mikrokrystallinisches Pulver. Schmilzt von ca. 80° an unter Zersetzung und verkohlt bei höherer Temperatur. Schwer löslich in Chloroform, Benzol und Olivenöl. Löslich in verd. Essigsäure. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Benzol oder mit Natronlauge.

$NbCl(O \cdot C_6H_5)_4$. *B.* Aus Niob(V)-chlorid und Phenol in warmem Schwefelkohlenstoff (FUNK, NIEDERLÄNDER, *B.* **61**, 250). Orangefarbenes Krystallpulver. F: 233—235°. Wird durch Wasser allmählich zersetzt. — $TaCl(O \cdot C_6H_5)_4$. Gelbes Krystallpulver. F: 240° (F., N.). — Über Wismutphenolat vgl. CORFIELD, BOYES, *Pharm. J.* [4] **52**, 482; *C.* **1922** II, 771.

Uranylphenolat $UO_2(O \cdot C_6H_5)_2 + 2H_2O$. Tief citronengelb, mikrokrystallin. Zersetzt sich von 170—175° an unter Gasentwicklung, färbt sich oberhalb 200° dunkel grüngelb (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 240, 257). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Basisches Nickelphenolat $Ni(OH) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Nickelsulfat und Kaliumphenolat in heißem Wasser (F. FISCHER, EHRHARDT, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 256; *C.* **1921** I, 762). Zerfällt beim Erhitzen im Stickstoffstrom unter Bildung von Phenol und Nickeloxyd und Entwicklung von Methan, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasserstoff.

Verbindungen mit organischen Stoffen. Durch Dampfdruckmessungen wurde die Existenz von Verbindungen aus 2 Mol Phenol und je 1 Mol Methanol, Äthylalkohol, Diäthyläther, Aceton, Methylacetat und Äthylacetat nachgewiesen (WEISSENBERGER, *Z. anorg. Ch.* **152**, 336; vgl. a. die Literatur über Dampfdruck von Gemischen, S. 121). — Verbindungen mit Oxalsäure: $2C_6H_6O + C_2H_2O_4$ (H 136; E I 78). Krystalle (aus Alkohol). F: 126—127° (MADINAVEITIA, SOROLLA, *An. Soc. españ.* **14** [1916], 302), 127° (FEIGL, KOBILIANSKY, *B.* **58**, 1485). Gibt mit Ammoniak Phenol und Ammoniumoxalat (M., S.). Liefert bei der Einw. von Phosphoroxychlorid in kaltem Pyridin Diphenyloxalat (F., Ko.). Gibt mit Diazomethan Anisol und Dimethyloxalat (M., S.). — $C_6H_6O + C_2H_2O_4$ (E I 78). F: 98° (F., Ko., *B.* **58**, 1485). Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt. — Verbindungen mit Di-

methyloxalat: $2C_6H_6O + C_4H_6O_4$. *B.* Aus den Komponenten in siedendem Tetrachlorkohlenstoff (F., Ko., *B.* **58**, 1486). F: 123°. Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt. — $C_6H_6O + 4C_4H_6O_4$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 47,5° (KREMANN, ZECHNER, DRAŽIL, *M.* **45**, 369, 370, 371). Bildet Eutektika mit Phenol (F: 32°; 92,5 Gew.-% Phenol) und mit Dimethyloxalat (F: 28°; 36 Gew.-% Phenol). — Verbindung mit Harnstoff $2C_6H_6O + CH_4ON_2$ (H 137). F: 61°; bildet Eutektika mit Harnstoff bei 60° und 64,5 Mol-% Phenol (RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111**, 258; vgl. KREMANN, RODINIS, *M.* **27** [1906], 138; PUSCHIN, KÖNIG, *M.* **49**, 76) und mit Phenol bei 34° und 93 Mol.-% Phenol (RH.) bzw. bei 36° und 93,5 Mol.-% Phenol (P., K.). — Guanidinphenolat $C_6H_6O + CH_5N_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 67° (MARCKWALD, STRUWE, *B.* **55**, 462).

Trimethylpropylammoniumphenolat. *B.* Aus Trimethylpropylammoniumhydroxyd und Phenol (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1018). Bei der Destillation einer wäßr. Lösung entstehen Propylen, Anisol, Trimethylamin und Dimethylpropylamin. — Verbindungen mit Äthylendiamin. Die folgenden Verbindungen wurden durch thermische Analyse nachgewiesen (PUSCHIN, SLADOVICH, *Soc.* **1926**, 838). $4C_6H_6O + C_2H_8N_2$. F: 31,6° unter Zerfall in Phenol und die nachfolgende Verbindung. Bildet ein Eutektikum mit Phenol (F: 20,2°; 88,5 Mol.-% Phenol). — $2C_6H_6O + C_2H_8N_2$. F: 53,5°. Bildet ein Eutektikum mit Äthylendiamin (F: —14°; 35 Mol.-% Phenol).

Umwandlungsprodukt von ungewisser Konstitution aus Phenol.

Verbindung $C_{14}H_{15}O_2N$ (vielleicht [2-Aminomethyl-phenyl]-[2-oxy-benzyl]-äther $H_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 200 g Phenol, 200 cm³ 35%iger Formaldehyd-Lösung und 25—200 cm³ konz. Ammoniak auf ca. 130° (SHONO, *Chem. Abstr.* **1927**, 628; *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **30**, 39B, 140B, 196B, 207B; **31**, 252B; *C.* **1928** II, 2133; **1929** I, 383; II, 2040) oder beim Erhitzen von 7 Mol Phenol mit 1 Mol Hexamethylentetramin (SH., *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 30B; *C.* **1928** II, 879). — Gelbliches amorphes Pulver (aus absol. Alkohol durch Wasser gefällt). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: SH., *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **30**, 40B. Beim Schütteln einer wäßr. Suspension mit überschüssigem Brom und nachfolgenden Destillieren mit Wasserdampf entstehen 2.4.6-Tribrom-phenol, 3.4.5 (oder 3.5.6)-Tribrom-salicylaldehyd und 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylamin-hydrobromid. Gibt bei der Behandlung mit salpetriger Säure eine bräunlichgelbe Substanz, die sich bei ca. 100° unter Stickstoffentwicklung zersetzt. — Gibt mit Eisenchlorid in neutraler alkoholischer Lösung eine dunkelrote Färbung. [OSTERTAG]

Funktionelle Derivate des Phenols.

a) *Kuppelungsprodukte aus Phenol und Oxy-Verbindungen.*

Methylphenyläther, Anisol $C_7H_8O = C_6H_5\cdot O\cdot CH_3$ (H 138; E I 79).

Bildung und Darstellung.

B. Beim Erhitzen von Brombenzol mit festem Natriumhydroxyd und Methanol auf 180—200° bei 25—26 Atm., neben Phenol (AGFA, D. R. P. 411052; *C.* **1925** I, 2411; *Frdl.* **15**, 193). Neben o-Kresol und anderen Produkten beim Erhitzen von Phenol mit überschüssigem Methanol in Gegenwart von Aluminiumoxyd auf 440° unter 200 Atmosphären Druck (IPATJEW, ORLOW, RASUWAJEW, *Bl.* [4] **37**, 1576). Anisol bildet sich ferner aus Phenol beim Einleiten von Methylchlorid in eine Suspension des Natriumsalzes in flüssigem Ammoniak (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 965), bei der Einw. von Methyläthylsulfat in Natronlauge, neben wenig Phenetol (THAYER, *Am. Soc.* **46**, 1056), sowie bei der Einw. von Chlorsulfonsäuremethylester (TRAUBE, *Z. ang. Ch.* **38**, 443), von β-Naphthalinsulfonsäure-methylester (RODIONOW, *Bl.* [4] **45**, 118) und von p-Anisolsulfonsäure-methylester (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* **176**, 902) in alkal. Lösung. Aus 4-Brom- oder 4-Jod-anisol durch Hydrierung in Gegenwart von palladiniertem Calciumcarbonat in 5%iger methylalkoholischer Kalilauge, neben 4.4'-Dimethoxy-diphenyl (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **62**, 2618). Zur Bildung durch thermische Zersetzung von Salicylsäuremethylester (COLSON, *C. r.* **148**, 644) vgl. IPATJEW, ORLOW, PETROW, *Bl.* [4] **39**, 665.

Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte, Berlin [1931], S. 203.

Physikalische Eigenschaften.

Kp_{760}: 153,85° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 18); Kp_{748}: 152,2—152,4° (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 428). D_4^{18}: 0,9956 (HEBEISEN, *Ann. Phys.* [4] **77**, 217); D_4^{25}: 0,9701 TROMP, *R.* **41**, 299). Isotherme Kompressibilität unter 0—8 Atm. bei 11,87°: 60,416 × 10^{-6}

Atm.$^{-1}$, bei 17,95°: 62,636×10^{-6} Atm.$^{-1}$ (HEBEISEN). Viscosität bei 8,08°: 0,01309 g/cm sec, bei 19,91°: 0,01081 g/cm sec (MILLER, *Pr. roy. Soc.* [A] **106** [1924], 740). Oberflächenspannung bei 20°: 35,22 dyn/cm (HARKINS, CLARK, ROBERTS, *Am. Soc.* **42**, 705). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1182.

$n_\alpha^{9,4}$: 1,5176; $n_\alpha^{15,5}$: 1,5145; $n_D^{7,4}$: 1,5236; $n_D^{15,4}$: 1,5194; $n_{546}^{9,6}$: 1,5276; $n_{546}^{15,7}$: 1,5236 (EISELE. *Ann. Phys.* [4] **76**, 400); $n_\alpha^{16,5}$: 1,5148; $n_D^{16,5}$: 1,5195; $n_\beta^{16,5}$: 1,5324; $n_\gamma^{16,5}$: 1,5434 (KROLLPFEIFFER. *A.* **430**, 202); n_α^{20}: 1,5130; n_D^{20}: 1,5179; n_β^{20}: 1,5305 (BRAND, KRANZ, *J. pr.* [2] **115**, 154); n_D^{20}: 1,5172 (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 428); n_α^{21}: 1,5124; n_D^{21}: 1,5168; n_β^{21}: 1,5297; n_γ^{21}: 1,5407 (v. AUWERS, *A.* **422**, 178). Brechungsindices zwischen 645 mμ (1,5108) und 488 mμ (1,5271) bei 20°: BECKER, *Ann. Phys.* [4] **76**, 850; zwischen 420 mμ (1,5505) und 320 mμ (1,6368) bei 12,4° (VOELLMY, *Ph. Ch.* **127**, 345); für 589 mμ, 546 mμ und 653 mμ bei ca. 10° und verschiedenen Drucken: EISELE, *Ann. Phys.* [4] **76**, 400. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Hexan und Wasser: SCHEIBE, *B.* **59**, 2625; in Alkohol: DURRANS, *Perfum. essent. Oil Rec.* **12**, 371; *C.* **1922** I, 396. Lichtabsorption im Ultrarot zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of Infra-red Spectra [Washington 1905], S. 151, 163, 164, 232, 236. Tesla-Luminescenzspektrum: MCVICKER, MARSH, STEWART, *Am. Soc.* **46**, 1354; MACMASTER, RUSSELL, ST., *Soc.* **1929**, 2402. Fluorescenzspektrum des Dampfes: MARSH, *Soc.* **125**, 419, 420, 421; *Phil. Mag.* [6] **49**, 975; *C.* **1925** II, 891. Intensität und Polarisationszustand des Streulichts bei der molekularen Streuung des Lichts in flüssigem Anisol bei 30°: BANERJEE, *Indian J. Phys.* **2**, 57; *C.* **1928** I, 1838. Ramanspektrum: DADIEU, KOHLRAUSCH, *M.* **52**, 383; *B.* **63** [1930], 259; GANESAN, VENKATESWARAN, *Indian J. Phys.* **4**, 227; *C.* **1929** II, 2646.

Dielektr.-Konst. zwischen 20° (4,41) und 50° (4,09): ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 153. Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 0,8 (verd. Lösung; Benzol) (EST.), 1,16 (verd. Lösung; Benzol) (HÖJENDAHL, *Phys. Z.* **30**, 394; *C.* **1929** II, 1898). Über das Dipolmoment von flüssigem Anisol vgl. SMYTH, *Am. Soc.* **46**, 2155. Elektrische Doppelbrechung für Wellenlängen zwischen 645 mμ und 488 mμ bei 20°: BECKER, *Ann. Phys.* [4] **76**, 859.

E I 79, Z. 11 v. u. statt „1957" lies „1937".

Gegenseitige Löslichkeit von Glycerin und Anisol: MCEWEN, *Soc.* **123**, 2285. Obere kritische Lösungstemperatur von Gemischen aus Glycerin und Anisol: 275,5° (MCE.). Verteilung von Benzoesäure und Mandelsäure zwischen Anisol und Wasser: SCHILOW, LEPIN, *Ph. Ch.* **101**, 366, 370. Kryoskopisches Verhalten in Gegenwart von wasserfreiem und wasserhaltigem Natriumsulfat in Benzol: JONES, BURY, *Soc.* **127**, 1949; in Nitrobenzol: BROWN, BURY, *Soc.* **125**, 2225. Anisol enthaltende binäre Azeotrope s. in der untenstehenden Tabelle.

Anisol enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} 0	Gew.-% Anisol	Komponente	Kp_{760} 0	Gew.-% Anisol
Camphen [7]	151,85	63	Isobuttersäure [6]	148,5	58
n-Hexylalkohol [5]	151,0	63,5	Isovaleriansäure-propylester [4]	153,0	—
Glykol [2]	150,45	89,5	Oxalsäuredimethylester [3]	153,65	ca. 85
Cyclohexanol [1]	152,45	70	Furfurol [1]	153,25	78
Propionsäure [6]	140,75	4			
Buttersäure [3]	152,85	88			

[1]) LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 289, 290. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 23. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I, 153. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 54. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 117. — [6]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** I [1929], 18, 19. — [7]) L., *R.* **45**, 622.

Dampfdruck von Gemischen mit Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei 0° und 20°: BERL, SCHWEBEL, *Z. ang. Ch.* **35**, 190, 191; von Gemischen mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff bei 15°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, SCHULER, *M.* **45**, 430. Dichten von Lösungen in Benzol zwischen 20° und 50°: ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 153; von Gemischen mit Naphthalin bei 16,6° und 16,8° und von Lösungen in Chinolin bei 8° und 15°: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 202. Viscosität von Gemischen mit Aceton, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Chloroform bei 15°: W., SCHUSTER, SCHULER. Diffusion von Jod in Anisol bei 7,99° und 19,91°: MILLER, *Pr. roy. Soc.* [A] **106** [1924], 738. Oberflächenspannung von Gemischen mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff bei 15°: W., SCHUSTER, SCHULER. Grenzflächen-

spannung gegen Wasser bei 20°: HARKINS, CLARK, ROBERTS, *Am. Soc.* **42**, 705. Ausbreitung auf Wasser bei 20°: HARKINS, FELDMAN, *Am. Soc.* **44**, 2671.

Brechungsindices von Gemischen mit Naphthalin bei 16,6° sowie von Lösungen in Chinolin bei 8° und 15°: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 202. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Benzol bei 20° und 50°: ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 153. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen Luft und Kaliumchlorid enthaltender wäßriger Anisol-Lösung: FRUMKIN, DONDE, KULVARSKAYA, *Ph. Ch.* **123**, 329. Magnetische Doppelbrechung von Gemischen mit Chlornaphthalin bei 20,2°: SZIVESSY, RICHARDTZ, *Ann. Phys.* [4] **86**, 417. — Einfluß von Anisol auf die Geschwindigkeit der Reaktion von Allylbromid mit Pyridin: KERR, *Soc.* **1929**, 241. Hemmende Wirkung auf die Oxydation von Seifen: SMITH, WOOD, *Ind. Eng. Chem.* **18** [1926], 692.

Chemisches Verhalten.

Beim Erhitzen mit Aluminiumhydroxyd auf 440° unter 200 Atm. Wasserstoff-Druck entstehen Äthylen, Phenol und wenig o-Kresol (IPATJEW, ORLOW, PETROW, *B.* **60**, 132; Ж. **59**, 185; I., O., RASUWAJEW, *Bl.* [4] **37**, 1576). Geschwindigkeit der Spaltung durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 16—20°: TRONOW, Mitarb., Ж. **59**, 553; *C.* **1928** I, 1016; TR., LADIGINA, *B.* **62**, 2846. Zur Einw. von Aluminiumchlorid (H **6**, 138) vgl. noch COOK, CHAMBERS, *Am. Soc.* **43**, 340. Anisol wird auch beim Erhitzen mit Zirkon(IV)-chlorid auf 120° in Phenol übergeführt (KRISHNAMURTI, *C.* **1929** I, 2156).

Anisol liefert bei der elektrolytischen Oxydation in 1n-Schwefelsäure an einer Blei(IV)-oxyd-Anode ohne Diaphragma ein Gemisch von Chinhydron und Hydrochinon, mit Diaphragma vorwiegend Chinon, neben Methylalkohol und Kohlendioxyd; bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platin-Anode entstehen wenig Chinon, Formaldehyd und viel Kohlendioxyd (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* **7**, 132, 134). Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat in Wasser bilden sich geringe Mengen Guajacol (MAGIDSON, PREOBRASHENSKI, *Trudy chim.-farm. Inst.* Nr. **16**, 66; *C.* **1928** I, 35). Einw. von Ozon auf Anisol führt zu explosiven Produkten (F. G. FISCHER, *A.* **476**, 247). Anisol liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung unter 3 Atm.-Überdruck bei 75° Hexahydroanisol (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1253); in Gegenwart von aktiviertem Platinschwarz unter geringem Überdruck entstehen Hexahydroanisol, Cyclohexan und Methanol sowie geringe Mengen Cyclohexanol und Methan; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Semicarbazidhydrochlorid bilden sich Hexahydroanisol, Cyclohexan und 1-Cyclohexylsemicarbazid (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 429, 432). Geschwindigkeit der Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Essigester: VAVON, DETRIE, *C. r.* **172**, 1232.

Geschwindigkeit der Chlorierung durch unterchlorige Säure bei 25° in Gegenwart geringer Mengen Salzsäure: SOPER, SMITH, *Soc.* **1926**, 1588. Anisol liefert beim Kochen mit überschüssigem, unreinem Sulfurylchlorid 2.4.6-Trichlor-anisol (DURRANS, *Soc.* **123**, 1425). Geschwindigkeit der Bromierung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Anilin: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2225, 2229; FR., *Am. Soc.* **48**, 1633. Zur Nitrierung in Schwefelsäure- oder Essigsäureanhydrid-Lösung vgl. ARNALL, LEWIS, *J. Soc. chem. Ind.* **48**, 160 T; *C.* **1929** II, 986. Anisol liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Wismut(III)-nitrat auf dem Wasserbad 2- und 4-Nitro-anisol (SPIEGEL, HAYMANN, *B.* **59**, 203). Beim Kochen mit konz. Schwefelsäure unter kontinuierlicher Entfernung des entstehenden Wassers bildet sich vorwiegend 4.4'-Dimethoxy-diphenylsulfon; erhitzt man in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung auf 100° unter Entfernung des entstehenden Wassers, so erhält man p-Anisolsulfonsäure als Hauptprodukt (H., MEYER *A.* **433**, 334, 337). Anisol gibt mit überschüssiger Fluorsulfonsäure p-Anisolsulfonsäure-fluorid (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 74). Beim tropfenweisen Eintragen von Anisol in Chlorsulfonsäure entstehen Anisol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid und andere Produkte (GEBAUER-FÜLNEGG, v. MEISSNER, *M.* **50**, 57). Anisol liefert mit Dischwefeldichlorid in Gegenwart von amalgamiertem Aluminium in Schwefelkohlenstoff ein Öl, das bei der Destillation unter wenig vermindertem Druck 3- und 4-Methoxy-thiophenol gibt (RAY, *Soc.* **119**, 1961, 1964). Beim Erhitzen mit Tellurtetrachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad oder ohne Lösungsmittel entsteht 4-Methoxy-phenyltellurtrichlorid; bei 24-stdg. Erhitzen auf 150—180° und Erkaltenlassen im Vakuum erhält man 4.4'-Dimethoxy-diphenyl-tellurdichlorid (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1083, 1085). Beim Erwärmen mit wäßr. Quecksilber(II)-acetat-Lösung auf 50° entstehen 4-Acetoxymercuri-anisol und 2.4-Bis-acetoxymercuri-anisol (MANCHOT, *A.* **421**, 340; vgl. DIMROTH, *B.* **54**, 1505).

Anisol gibt mit Bromnitromethan bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 4-Methoxy-phenylnitromethan, 4-Brom-anisol und andere Produkte (SHERRILL, *Am. Soc.* **46**, 2756). Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 140° vorwiegend p-Anisolsulfonsäure sowie p-Phenolsulfonsäure, p-Phenolsulfonsäure-methylester und p-Anisolsulfonsäure-methylester (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* **176**, 901; FR., *A. ch.* [10] **14**, 180, 183). Gibt beim Behandeln mit Cyclohexen in Gegenwart von Aluminiumchlorid 2- und 4-Cyclohexyl-anisol (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 562). Kondensiert sich mit 4-Methoxy-benzylchlorid

beim Erwärmen zu 4.4'-Dimethoxy-diphenylmethan (STEPHEN, SHORT, GLADDING, *Soc.* **117**, 513). Liefert mit Benzylalkohol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Petroläther unterhalb 22° 4-Methoxy-diphenylmethan (HUSTON, *Am. Soc.* **46**, 2778). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein auf 100° erhitztes Gemisch von Phenol und Anisol in Gegenwart von Zinkchlorid und folgenden Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzylchlorid entstehen 2- und 4-Oxy-diphenylmethan, 4-Methoxy-diphenylmethan, 2.4-Dibenzyl-phenol und 2.4-Dibenzyl-anisol (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 558). Gibt bei der Kondensation mit α.α'-Dichlor-dimethyläther in Gegenwart von Zinkchlorid 4.4'-Dimethoxy-diphenylmethan (STEPHEN, SHORT, GLADDING, *Soc.* **117**, 513). Bei der Kondensation mit Keten in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff entstehen 2- und 4-Methoxy-acetophenon und höher siedende Produkte (HURD, *Am. Soc.* **47**, 2778). Gibt mit p-Chinon-monoxim bei Gegenwart von Schwefelsäure (D: 1,71) ein braunrotes Indophenol (AGFA, D.R.P. 333897; *C.* **1921** II, 737; *Frdl.* **13**, 351).

Liefert bei der Einw. von Zinkcyanid in Gegenwart von Zirkon(IV)-chlorid in Benzol geringe Mengen Anisaldehyd (KRISHNAMURTI, *C.* **1929** I, 2156). Liefert mit sulfoessigsäurehaltigem Acetanhydrid je nach den Bedingungen 4-Methoxy-acetophenon (SCHNEIDER, MEYER, *B.* **54**, 1499), 1.3.5-Tris-[4-methoxy-phenyl]-benzol (SCHN., SEEBACH, *B.* **54**, 2299) oder 2-Methyl-4.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-pyryliumsalz (SCHN., M.; vgl. SCHN., ROSS, *B.* **55**, 2778 Anm. 3). Bei der Kondensation mit Trichloracetonitril bei Gegenwart von Zinkchlorid in Äther unter Einleiten von Chlorwasserstoff und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht ω.ω.ω-Trichlor-4-methoxy-acetophenon (HOUBEN, FISCHER, *B.* **60**, 1767). Liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid in Gegenwart von Zink hauptsächlich 4-Methoxy-benzophenon (KAUFMANN, FUCHS, *Ar.* **1924**, 124). Liefert beim Erhitzen mit Dimethylmalonylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff eine Verbindung $C_{18}H_{18}O_4$ (Öl; Kp_{19}: 150—160°) und ein nicht näher untersuchtes Oxyisobutyrophenon (FLEISCHER, *A.* **422**, 241, 264). Beim Erhitzen mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Zirkon(IV)-chlorid auf dem Wasserbad entstehen Anisanilid und Salicylsäure-anilid (KRISHNAMURTI, *C.* **1929** I, 2156). Kondensiert sich mit Azodicarbonsäure-dimethylester bei Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure oder von Chlorwasserstoff und wenig Jod zu 4-Methoxy-phenylhydrazin-α.β-dicarbonsäure-dimethylester (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] **123**, 81). Liefert beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid geringe Mengen 4-Oxy-dithiobenzoesäure-methylester (JÖRG, *B.* **60**, 1469). Beim Kochen mit Benzolsulfonsäure-benzylester entsteht 4-Methoxy-diphenylmethan (FÖLDI, *B.* **61**, 1614). Gibt mit 1 Mol 5-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid eine additionelle Verbindung (Syst. Nr. 1537) (BENNETT, WILLIS, *Soc.* **1929**, 266). Liefert beim Kochen mit Benzoesäure-phenylimid-chlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 4-Methoxy-benzophenon; reagiert analog mit Oxalsäure-bis-phenylimid-chlorid unter Bildung von Anisil (STAUDINGER, GOLDSTEIN, SCHLENKER, *Helv.* **4**, 358, 362). Beim Erhitzen mit Kautschukbromid und Eisen(III)-chlorid auf 110—120° entsteht Bis-[4-methoxy-phenyl]-hydrokautschuk (H **30**, 62) (GEIGER, *Helv.* **10**, 535).

Physiologisches Verhalten; Verwendung; Analytisches.

Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 142. Einfluß auf den Schwefelstoffwechsel des Hundes: COMBS, HELE, *Biochem. J.* **20**, 611. Hemmt das Wachstum von Bac. tuberculosis (SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 133; *C.* **1925** I, 2699). Fungicide Wirkung: BAYER & Co., D. R. P. 343864; *Frdl.* **15**, 1768; *C.* **1922** II, 134. Insecticide Wirkung: TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884; BAYER & Co.

Überführung in Öle oder Harze durch Kondensation mit Formaldehyd: Höchster Farbw., D. R. P. 403264, 406152; *C.* **1925** I, 307, 1816; *Frdl.* **14**, 626, 627.

Gibt mit Selendioxyd oder Natriumselenit in konz. Schwefelsäure eine dunkelgrüne Färbung (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 813; *C.* **1926** II, 925). Farbreaktion mit Aldehyden und Saccharose in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68**, 579; *C.* **1927** II, 2522; **1928** I, 1587.

Additionelle Verbindungen.

$C_7H_8O + BeCl_2$. Sehr hygroskopische Krystalle. Löslich in Benzol, Äther und Wasser, schwer löslich in Benzin und Petroläther (FRICKE, RÖBKE, *Z. anorg. Ch.* **170**, 32). — Verbindung mit Acetonitril und Chlorwasserstoff $C_7H_8O + C_2H_3N + 2HCl$. Krystallinisch; sehr hygroskopisch. F: 104—112° (Zers.) (KORCZYNSKI, NOWAKOWSKI, *Bl.* [4] **43**, 332). Unlöslich in Äther und Petroläther, löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure und Chloroform unter Zerfall in die Komponenten.

Äthylphenyläther, Phenetol $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 140, E I 80). *B.* Entsteht aus Phenol beim Behandeln des Natriumsalzes mit Äthylbromid in flüssigem Ammoniak

(WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 965), bei der Einw. von Methyläthylsulfat auf Phenol in Natronlauge, neben viel Anisol (THAYER, *Am. Soc.* **46**, 1046), beim Behandeln mit Chlorsulfonsäureäthylester in 30%iger Natronlauge (TRAUBE, *Z. ang. Ch.* **38**, 443), beim Kochen mit p-Toluolsulfonsäureäthylester in Sodalösung (FINZI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 45; *C.* **1925** I, 2491), beim Kochen mit Äthylmetaphosphat in Chloroform, neben anderen Produkten (PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 296) und beim Erhitzen mit Dimethyläthylphenylammoniumhydroxyd in Alkohol auf ca. 180° (RODIONOW, *Bl.* [4] **39**, 318; **45**, 119). Bei der Umsetzung von Diäthylperoxyd mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (GILMAN, ADAMS *Am. Soc.* **47**, 2818). — Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin **1931**], S. 203.

Physikalische Eigenschaften. E: —30,2° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 68, *C.* **1921** III, 288). Kp_{760}: 170,1° (KENDALL, WRIGHT, *Am. Soc.* **42**, 1778), 170,35° (TI.), 170,5° (LECAT, *R.* **47**, 16); Kp_{731}: 168,1—168,6° (korr.); Kp_{726}: 167,2—168° (korr.); Kp_{12}: 56,5° (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 433). Van der Waalssche Konstanten zwischen 20° und 30°: WEISSENBERGER, HENKE, *J. pr.* [2] **115**, 77. D_4^{20}: 0,9689 (WA., Mitarb.); D_4^{25}: 0,9618 (K., WR.); D_4^{45}: 0,9425 (TROMP, *R.* **41**, 299). Viscosität bei 8,08°: 0,0161, bei 19,91°: 0,0132 g/cm sec (MILLER, *Pr. roy. Soc.* [A] **106** [1924], 740); bei 25°: 0,0116 g/cm sec (K., WR.). Oberflächenspannung bei 20°: 32,74 dyn/cm (HARKINS, CLARK, ROBERTS, *Am. Soc.* **42**, 705). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1182. $n_\alpha^{18,7}$: 1,5061; $n_D^{18,7}$: 1,5103; $n_\beta^{18,7}$: 1,5224; $n_\gamma^{18,7}$: 1,5327 (v. AUWERS, *A.* **422**, 178); n_D^{20}: 1,5085 (WA., Mitarb.). Brechungsindices für Wellenlängen zwischen 645 mμ (1,5059) und 488 mμ (1,5213) bei 16,4°: BECKER, *Ann. Phys.* [4] **76**, 850. Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004. Intensität und Polarisationszustand des Streulichts bei der Streuung von Licht in flüssigem Phenetol bei 30°: BANERJEE, *Indian J. Phys.* **2**, 57; *C.* **1928** I, 1838. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Phenetol: SOGANI, *Indian J. Phys.* **2**, 105, 127; *C.* **1928** I, 470. Dielektr.-Konst. zwischen 20° (4,22) und 50° (3,95): ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, **153**. Dipolmoment $\mu \times 10^{18} = 1{,}0$ (verd. Lösung; Benzol) (EST.). Elektrische Doppelbrechung für Wellenlängen zwischen 645 mμ und 488 mμ bei 16,4°: BECKER.

Löslich in flüssigem Ammoniak (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 965). Zur kritischen Lösungstemperatur des Systems Phenetol + wäßr. Essigsäure vgl. JONES, *Soc.* **123**, 1385. Verteilung von Benzoesäure zwischen Phenetol und Wasser: SCHILOW, LEPIN, *Ph. Ch.* **101**, 370. Ebullioskopisches Verhalten in Trichloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, 14, 22; *C.* **1928** I, 166. Phenetol enthaltende binäre Azeotrope s. in der untenstehenden Tabelle. Dichte von binären Gemischen mit Benzol zwischen 20° und 50°: ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, **153**; mit Äther und Diphenyläther bei 25°: KENDALL, WRIGHT, *Am. Soc.* **42**, **1779**, 1780. Viscosität von binären Gemischen mit Chloroform bei 20°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, HENKE, *M.* **46**, 48, 59; mit Äther und Diphenyläther bei 25°: K., WR.; vgl. MACLEOD, *Trans. Faraday Soc.* **20**, 355, 356; *C.* **1925** I, 2526. Diffusion von Jod in Phenetol bei 8° und 19,9°: MILLER, *Pr. roy. Soc.* [A] **106** [1924], 738. Oberflächenspannung von binären Gemischen mit Chloroform bei 20°: W., SCH., H. Grenzflächenspannung gegen Wasser bei 20°: HARKINS, CLARK, ROBERTS, *Am. Soc.* **42**, 705. Ausbreitung auf Wasser bei 20°: HA., FELDMAN, *Am. Soc.* **44**, 2671. Dielektr.-Konst. von Gemischen mit Benzol bei 15°: KERR, *Soc.* **1926**, 2798; zwischen 20° und 50°: ESTERMANN.

Phenetol enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Phenetol	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Phenetol
Diisoamyläther [7]	169,2	65	Buttersäure [5]	160,8	35
n-Hexylalkohol [7]	157,65	19	Isovaleriansäure [8]	ca. 168,5	80
Pinakon [1]	165,2	67	Isobutylisovalerianat [8]	170,1	65
Methyl-n-hexylketon [6]	170,3	ca. 95	Dimethylmalonat [4]	169,8	77
Methylheptenon [3]	170,0	ca. 10	Acetessigester [4]	169,7	76
Acetamid [2]	168,3	89,2			

[1]) LECAT, *R.* **45**, 622. — [2]) L., *R.* **47**, 16. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 175. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I, 288, 290. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 19. — [6]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 54, 56. — [7]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 118. — [8]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** I [1929], 20.

Chemisches Verhalten. Beim Leiten von Phenetol und Wasserdampf über auf 460° erhitztes Thoriumoxyd bilden sich Phenol und Acetaldehyd (MAILHE, *Caoutch. Guttap.* **17**, 10585;

C. **1921** I, 717). Phenol entsteht auch beim Erhitzen von Phenetol mit Oxalsäure auf 190° (WASER, SANDER, *Helv.* **8**, 110). Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in 2n-Schwefelsäure an einer Blei(IV)-oxyd-Anode vorwiegend Chinon, neben Essigsäure und Kohlendioxyd; an einer Platin-Anode treten nur geringe Mengen Chinon auf (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* **7**, 134). Bei der Einw. von Ozon entstehen explosive Produkte (F. G. FISCHER, *A.* **476**, 247). Phenetol gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von aktiviertem Platinmohr unter geringem Überdruck Cyclohexan, Hexahydrophenetol, wenig Cyclohexanol, Alkohol und wenig Äthan; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Semicarbazidhydrochlorid in verd. Essigsäure erhält man 1-Cyclohexyl-semicarbazid (Syst. Nr. 1942) und andere Produkte (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 433). Bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung unter 3 Atm. Überdruck bei 75° entsteht Hexahydrophenetol (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1253). Phenetol gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 180° unter vermindertem Druck Cyclohexan und Äthylalkohol, bei 250° außerdem noch Äthan und Phenol (MARTY, *C. r.* **187**, 48); bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel-Bimsstein unter vermindertem Druck bei höherer Temperatur bilden sich Benzol und Äthylalkohol (GRIGNARD, MINGASSON, *Bl.* [4] **41**, 761). Geschwindigkeit der Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Essigester: VAVON, DETRIE, *C. r.* **172**, 1232. Geschwindigkeit der Chlorierung durch unterchlorige Säure bei 25° in Gegenwart geringer Mengen Salzsäure: SOPER, SMITH, *Soc.* **1926**, 1588. Über Geschwindigkeit der Bromierung vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1634. Geschwindigkeit der Spaltung durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 18—20°: TRONOW, LADIGINA, *B.* **62**, 2846. Phenetol gibt beim Eintragen in Chlorsulfonsäure unter Eiskühlung Phenetoldisulfodichlorid-(2.5) und geringe Mengen einer krystallinischen Verbindung, die sich bei ca. 240° zersetzt (GEBAUER-FÜLNEGG, v. MEISSNER, *M.* **50**, 58). Gibt beim Kochen mit Amidosulfonsäure das Ammoniumsalz der Phenetol-sulfonsäure-(4) (QUILICO, *R. A. L.* [6] **6**, 516). Bei der Einw. von Dischwefeldichlorid in Gegenwart von amalgamiertem Aluminium in Schwefelkohlenstoff entsteht ein rotes Öl, das bei der Destillation Mercaptane liefert (RÂY, *Soc.* **119**, 1965). Liefert beim Kochen mit Tellurtetrachlorid in Chloroform 4-Äthoxyphenyltellurtrichlorid (Syst. Nr. 1591a) (MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 2311). Bei 6-stdg. Erhitzen mit [4-Äthoxy-phenyl]-tellurtrichlorid auf 180—190° entsteht 4.4'-Diäthoxy-diphenyltellurdichlorid (M., D.). Phenetol wird beim Erhitzen mit Natrium im Rohr auf 200—265° unter Bildung von Phenol, Äthan, Äthylen, Wasserstoff und Spuren von Alkohol gespalten (SCHORIGIN, *B.* **56**, 184; **57**, 1629, 1630 Anm. 6). Beim Erwärmen mit wäßr. Quecksilber(II)-acetat-Lösung auf 50° entstehen 4-Acetoxymercuri-phenetol und 2.4-Bis-acetoxymercuriphenetol (MANCHOT, *A.* **421**, 343; vgl. DIMROTH, *B.* **54**, 1508).

Liefert mit Benzylalkohol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Petroläther 4-Äthoxydiphenylmethan (HUSTON, *Am. Soc.* **46**, 2778). Gibt mit p-Chinon-monoxim bei Gegenwart von Schwefelsäure (D: 1,71) ein braunes Indophenol (AGFA, D.R.P. 333897; *C.* **1921** II, 737; *Frdl.* **13**, 351). Verhalten von Gemischen mit Äthylisoamyläther und Isoamylphenyläther gegen Acetylbromid im Rohr bei 175°: LYDÉN, *Finska Kemistsamf. Medd.* **37**, 63, 66; *C.* **1928** II, 2133. Behandelt man Phenetol mit Bromcyan und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad, so erhält man 4-Äthoxy-benzonitril und wenig 4-Oxy-benzonitril (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* **3**, 266). Beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid erhält man 4-Oxydithiobenzoesäure-äthylester und andere Produkte (JÖRG, *B.* **60**, 1467). Gibt beim Erwärmen mit Aminoacetaldehyd-diäthylacetal in Eisessig + konz. Schwefelsäure nicht näher beschriebenes 2-Amino-1.1-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan und geringere Mengen nicht isoliertes 2-Amino-1-oxy-1-[4-äthoxy-phenyl]-äthan (HINSBERG, *B.* **56**, 855; D.R.P. 364046; *C.* **1923** II, 913; *Frdl.* **14**, 1279). Liefert beim Erhitzen mit Kautschukbromid und Eisen(III)-chlorid auf 110—120° Bis-[4-äthoxy-phenyl]-hydrokautschuk (H **30**, 62) (GEIGER, *Helv.* **10**, 536).

Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 142. — Mikrochemischer Nachweis durch Einw. von verd. Salpetersäure: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 32. Wird durch Selendioxyd oder Natriumselenit in konz. Schwefelsäure smaragdgrün gefärbt; die darüberstehende Flüssigkeit nimmt eine rosa Farbe an (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 813; *C.* **1926** II, 926).

[β-Chlor-äthyl]-phenyl-äther, β-Phenoxy-äthylchlorid $C_8H_9OCl = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (H 142; E I 81). *B.* Durch Erwärmen von Phenol mit p-Toluolsulfonsäure-[β-chloräthylester] in Natronlauge auf dem Wasserbad (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 644). Beim Kochen von Natriumphenolat mit Benzolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] in Methanol (FÖLDI, *B.* **53**, 1845). Aus β-Phenoxy-äthylalkohol und Thionylchlorid in Pyridin (KIRNER, *Am. Soc.* **48**, 2748). — Riecht angenehm. F: 28° (C., P.). Kp_{760}: 217—220° (C., P.); Kp_{26}: 122,3° (K.); Kp_{12}: 103—104° (unkorr.) (F.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton bei 50° und 60°: K. Überführung in β-Phenoxy-äthylmagnesiumchlorid in Äther + Benzol: GILMAN, MCCRACKEN, *R.* **46**, 469.

[β-Brom-äthyl]-phenyl-äther, β-Phenoxy-äthylbromid $C_8H_9OBr = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ (H 142; E I 81). *B.* In geringer Menge beim Kochen von Natriumphenolat mit Benzolsulfonsäure-[β-brom-äthylester] in Methanol (Földi, *B.* 53, 1840). — F: 39° (Gilta, *Bl. Soc. chim. Belg.* 31, 251; *C.* 1923 I, 241). Kp_{20}: 125—130° (Whitmore, Thurman, *Am. Soc.* 51, 1497); Kp_{12}: 114—115° (G.). — Kondensation mit p-Chinon-monoxim: Cassella & Co., D.R.P. 397814; *C.* 1924 II, 1407; *Frdl.* 14, 770.

Propylphenyläther $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (H 142; E I 81). *B.* Durch Bestrahlung einer mit Kupferacetat versetzten Lösung von Brombenzol und Natriumpropylat in Propylalkohol mit ultraviolettem Licht bei Siedetemperatur (Rosenmund, Luxat, Tiedemann, *B.* 56, 1954). Aus Natriumphenolat bei der Einw. von Propylchlorid oder Propylbromid (Waser, Mitarb., *Helv.* 12, 435) oder von Dipropylsulfat in Wasser bei 80° (Levaillant, *C. r.* 188, 263). Neben anderen Produkten beim Leiten von Phenol und Propylalkohol über Aluminiumoxyd bei 450—500° oder beim Erhitzen von Phenol und Propylalkohol in Gegenwart von Aluminiumoxyd auf 380—400° unter Druck (Ipatjew, Orlow, Petrow, Ж. 59, 542; *B.* 60, 1006). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 190,2° (Lecat, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 I [1928], 121); Kp_{725}: 190—191° (Waser, Mitarb.); Kp_{17}: 81° (Lev.). D_0^0: 0,9619 (I., O., P.), 0,969 (Lev.); D_0^{14}: 0,955 (Lev.). n_D^{14}: 1,503 (Lev.); n_D^{20}: 1,5011 (I., O., P.). — Propylphenyläther bildet binäre azeotrope Gemische mit n-Octylalkohol (Kp_{760}: 190,0°) und mit Acetamid (Kp_{760}: 183,5°; 80 Gew.-% Propylphenyläther) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 47 I [1927], 153; 48 I, [1928] 20). — Zerfällt beim Leiten des Dampfes über Aluminiumoxyd bei 480—500° (I., O., P.) oder beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 190° (Waser, Sander, *Helv.* 8, 110) in Phenol und Propylen. Eine Lösung von Propylphenyläther und Semicarbazidhydrochlorid in verd. Essigsäure gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von aktiviertem Platinschwarz Propylcyclohexyläther und geringere Mengen Cyclohexan, Cyclohexanol, Propylalkohol und 1-Cyclohexyl-semicarbazid (Waser, Mitarb., *Helv.* 12, 436). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 18—20°: Tronow, Ladigina, *B.* 62, 2846. Verhalten eines Gemisches mit Dipropyläther gegen Acetylbromid im Rohr bei 175°: Lydén, *Finska Kemistsamf. Medd.* 37, 70; *C.* 1928 II, 2133.

[γ-Chlor-propyl]-phenyl-äther, γ-Phenoxy-propylchlorid $C_9H_{11}OCl = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (H 142). *B.* Aus γ-Phenoxy-propylalkohol und Thionylchlorid in Pyridin (Kirner, *Am. Soc.* 48, 2749). — Kp_{25}: 139° (K.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton bei 50 und 60°: K. Überführung in γ-Phenoxy-propylmagnesiumchlorid in Äther + Benzol: Gilman, McCracken, *R.* 46, 469.

[γ-Brom-propyl]-phenyl-äther, γ-Phenoxy-propylbromid $C_9H_{11}OBr = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ (H 142). *B.* Beim Erhitzen von Trimethylenbromid mit Phenol in Wasser unter allmählichem Zusatz von Natronlauge (Marvel, Tanenbaum, *Am. Soc.* 44, 2647). — F: 7—8° (M., T.). Kp_{20}: 136—142° (M., T.); Kp_{18}: 127° (Whitmore, Thurman, *Am. Soc.* 51, 1497).

Isopropylphenyläther $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$ (H 143). *B.* Aus Natriumphenolat bei der Einw. von Isopropylchlorid oder Isopropylbromid (Waser, Mitarb., *Helv.* 12, 435, 436) oder von Diisopropylsulfat in Wasser bei 80° (Levaillant, *C. r.* 188, 262). — Kp_{730}: 170—172° (korr.) (W., Mitarb.); Kp_{11}: 63—65° (L.). D_0^0: 0,959; $D_0^{17,5}$: 0,943; $n_D^{17,5}$: 1,4983 (L.). — Reagiert mit Wasserstoff und Platinschwarz bei Anwesenheit von Semicarbazidhydrochlorid analog Propylphenyläther (s. o.) (Waser, Mitarb.). Geschwindigkeit der Spaltung durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig und Toluol bei 18—20°: Tronow, Ladigina, *B.* 62, 2846, 2847. Liefert mit Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid 4-Oxy-acetophenon und wenig 4-Isopropyloxy-acetophenon (Bradley, Robinson, *Soc.* 1926, 2362).

Butylphenyläther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$ (H 143; E I 82). *B.* Aus Natriumphenolat bei der Einw. von Butylchlorid oder Butylbromid (Waser, Mitarb., *Helv.* 12, 435, 437) oder von Butylbromid in flüssigem Ammoniak (White, Morrison, Anderson, *Am. Soc.* 46, 965). — Kp_{731}: 198—200° (korr.) (W., Mitarb.). — Geschwindigkeit der Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Essigester: Vavon, Detrie, *C. r.* 172, 1232. Reagiert mit Wasserstoff und Platinschwarz bei Anwesenheit von Semicarbazidhydrochlorid analog Propylphenyläther (s. o.) (W., Mitarb.). Geschwindigkeit der Spaltung durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 18—20°: Tronow, Ladigina, *B.* 62, 2846. Verhalten eines Gemisches mit Dibutyläther gegen Acetylbromid im Rohr bei 175°: Lydén, *Finska Kemistsamf. Medd.* 37, 72; *C.* 1928 II, 2133.

[δ-Chlor-butyl]-phenyl-äther, δ-Phenoxy-butylchlorid $C_{10}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2Cl$ (H 143). *B.* Aus δ-Phenoxy-butylalkohol und Thionylchlorid in Pyridin (Kirner, *Am. Soc.* 48, 2749). — Kp_{34}: 157°; Kp_4: 129° (Advani, Sudborough, *J. indian Inst. Sci.*

6, 51; *C.* 1923 III, 997). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton bei 50° und 60°: KIRNER.

[δ-Brom-butyl]-phenyl-äther, δ-Phenoxy-butylbromid $C_{10}H_{13}OBr = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2Br$. *B.* Neben Tetramethylendibromid beim Kochen von δ-Phenoxy-butylalkohol mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und wenig konz. Schwefelsäure (MARVEL, TANENBAUM, *Am. Soc.* 44, 2649). Bei der Einw. von Phosphortribromid auf δ-Phenoxy-butylalkohol (M., T., *Am. Soc.* 44, 2650). — Krystalle (aus Alkohol). F: 41°. Kp_{18}: 153—156°. — Wird bei längerem Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) teilweise unter Bildung von Tetramethylendibromid gespalten.

[δ-Jod-butyl]-phenyl-äther, δ-Phenoxy-butyljodid $C_{10}H_{13}OI = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2I$ (H 143; E I 82). *B.* Neben wenig Tetramethylendijodid beim Kochen von δ-Phenoxybutylalkohol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) (MARVEL, TANENBAUM, *Am. Soc.* 44, 2650). — F: 42—42,5°. Kp_{19}: 165—172°. — Wird bei längerem Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) größtenteils unter Bildung von Tetramethylendijodid gespalten.

sek.-Butyl-phenyl-äther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von sek.-Butylbromid auf Phenol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Aceton (RAIFORD, BIROSEL, *Am. Soc.* 51, 1777 Anm. 9) oder auf Natriumphenolat in wenig Alkohol bei Zimmertemperatur (TRONOW, LADIGINA, *B.* 62, 2845). — Kp_{763}: 195—196° (T., L.); Kp_{40}: 100—108° (R., B.). D_4^{10}: 0,9505; D_4^{15}: 0,9456; D_4^{20}: 0,9415 (T., L.). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 18—20°: T., L.

Isobutylphenyläther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 143). Geschwindigkeit der Spaltung durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 18—20°: TRONOW, LADIGINA, *B.* 62, 2846. Reagiert mit Wasserstoff und Platinschwarz bei Anwesenheit von Semicarbazidhydrochlorid analog Propylphenyläther (S. 145) (WASER, Mitarb., *Helv.* 12, 437).

[δ-Brom-n-amyl]-phenyl-äther, 4-Brom-1-phenoxy-pentan $C_{11}H_{15}OBr = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Phosphortribromid auf Methyl-[γ-phenoxypropyl]-carbinol anfangs unter Eiskühlung, zuletzt bei Siedetemperatur (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* 42, 652). — Öl. Kp_{28}: 172°. D_{25}^{20}: 1,258. n_D^{20}: 1,529. — Liefert beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge 5-Phenoxy-penten-(2).

Isoamylphenyläther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_5H_{11}$ (H 143; E I 82). *B.* Durch Bestrahlung einer mit Kupferacetat versetzten Lösung von Brombenzol und Natriumisoamylat in Isoamylalkohol mit ultraviolettem Licht bei Siedetemperatur (ROSENMUND, LUXAT, TIEDEMANN, *B.* 56, 1954). Aus Natriumphenolat bei der Einw. von Isoamylchlorid oder Isoamylbromid (WASER, Mitarb., *Helv.* 12, 435, 438). — Kp_{718}: 215—217° (korr.) (W., Mitarb.). Verteilung von Diäthylamin zwischen Isoamylphenyläther und Wasser bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 26, 268. — Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in 2n-Schwefelsäure an einer Blei(IV)-oxyd-Anode Chinon, Isovaleriansäure und Kohlendioxyd (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* 7, 135). Reagiert mit Wasserstoff und Platinschwarz bei Anwesenheit von Semicarbazidhydrochlorid analog Propylphenyläther (S. 145) (W., Mitarb.). Geschwindigkeit der Spaltung durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 18—20°: TRONOW, LADIGINA, *B.* 62, 2846. Verhalten von Gemischen mit Diäthyläther, Äthylisoamyläther, Diisoamyläther und Phenetol gegen Acetylbromid im Rohr bei 175°: LYDÉN, *Finska Kemistsamf. Medd.* 37, 56, 58, 60, 63; *C.* 1928 II, 2133.

n-Hexyl-phenyl-äther $C_{12}H_{18}O = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ (E I 82). *B.* Aus Natriumphenolat bei der Einw. von n-Hexylchlorid oder n-Hexylbromid (WASER, Mitarb., *Helv.* 12, 435, 438) oder von n-Hexylbromid in Isopropylalkohol (TRONOW, LADIGINA, *B.* 62, 2846). — Kp_{739}: 243—243,5° (T., L.); Kp_{731}: 240—241° (korr.) (W., Mitarb.). D_4^{10}: 0,9271; D_4^{15}: 0,9225; D_4^{20}: 0,9189 (T., L.). — Reagiert mit Wasserstoff und Platinschwarz bei Anwesenheit von Semicarbazidhydrochlorid analog Propylphenyläther (S. 145) (W., Mitarb.). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 18—20°: TRONOW, LADIGINA, *B.* 62, 2846.

Vinylphenyläther $C_8H_8O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH{:}CH_2$ (E I 82). Bei 12-stdg. Erhitzen auf 260—280° im Rohr entsteht etwas Phenol (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* 42, 648, 649).

Allylphenyläther $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$ (H 144; E I 83). *B.* Beim Kochen von Natriumphenolat mit Benzolsulfonsäureallylester in Alkohol (FÖLDI, *B.* 53, 1840). Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von Allylbromid auf Natriumphenolat in Alkohol (CLAISEN, *Z. ang. Ch.* 36, 478). — Kp_{26}: 93—94°; D_4^{15}: 0,9832 (SCHORIGIN, *B.* 60, 2372). — Liefert mit überschüssigem Brom in Gegenwart von Natriumacetat in Chloroform unter Kühlung [β.γ-Dibrom-propyl]-[2.4-dibrom-phenyl]-äther; bei Abwesenheit von Natriumacetat entsteht außerdem 2.4.6-Tribrom-phenol (RAIFORD, BIROSEL, *Am. Soc.* 51, 1777). Geschwindigkeit der Spaltung durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 18—20°: TRONOW,

LADIGINA, *B.* **62**, 2846. Liefert beim Erwärmen mit Natrium im Rohr auf ca. 100° Phenol und andere Produkte (SCH.).

[β-Brom-allyl]-phenyl-äther $C_9H_9OBr = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CBr:CH_2$ (H 145; E I 83). *B.* Aus Tribromhydrin durch Einw. von Natriumphenolat in absol. Alkohol (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 653). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{30}: 135° (P., A.); Kp_{14}: 114—116° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 264).

Propenylphenyläther, 1-Phenoxy-propen-(1) $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumphenolat auf 1.2-Dibrom-propan in siedendem Alkohol (GILTA, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 246; *C.* **1923** I, 241); entsteht ferner neben Isopropenylphenyläther durch Kochen des bei dieser Reaktion erhaltenen Gemisches von 1-Brom-2-phenoxy-propan und 2-Brom-1-phenoxy-propan mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (G., *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 248; *C.* **1923** I, 241). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. F: —63°. Destilliert bei gewöhnlichem Druck bei 180—185° unter Zersetzung. Kp_{12}: 74—76°. D_4^{10}: 0,9799. n_α^{10}: 1,5144; n_D^{10}: 1,5191; n_β^{10}: 1,5312. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Isopropenylphenyläther, 2-Phenoxy-propen $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumphenolat auf 1.2-Dibrom-propan in siedendem Alkohol (GILTA, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 246; *C.* **1923** I, 241); entsteht ferner neben Propenyl-phenyläther beim Kochen des bei dieser Reaktion erhaltenen Gemisches von 1-Brom-2-phenoxy-propan und 2-Brom-1-phenoxy-propan mit alkoh. Kalilauge (G., *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 248; *C.* **1923** I, 241). — Kp: 170°.

β-Butenyl-phenyl-äther, Crotylphenyläther, 1-Phenoxy-buten-(2) $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Phenol und β-Butenylbromid mit Kaliumcarbonat in Aceton (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 544; CLAISEN, TIETZE, *B.* **59**, 2349). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{12}: 95—98° (v. B., SCH.); Kp_{14}: 98—98,5° (C., T.). D_4^{19}: 0,969; n_D^{19}: 1,5187 (v. B., SCH.). — Lagert sich beim Erhitzen für sich auf 210° oder beim Kochen mit Diäthylanilin in 2-[α-Methyl-allyl]-phenol um (C., T.). Liefert bei der katalytischen Hydrierung Butylphenyläther (C., T.).

Cyclopropylmethyl-phenyl-äther, Phenoxymethyl-cyclopropan $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot HC\langle{CH_2 \atop CH_2}$. *B.* Aus Phenol und Brommethyl-cyclopropan bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Aceton (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 214). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 214°; Kp_{12}: 95°. — Wird beim Erhitzen im Rohr nicht verändert.

[Penten-(2)-yl-(4)]-phenyl-äther, [α.γ-Dimethyl-allyl]-phenyl-äther, 4-Phenoxy-penten-(2) $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Neben 2-[α.γ-Dimethyl-allyl]-phenol bei der Umsetzung von Phenol mit α.γ-Dimethyl-allylbromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton, zuletzt auf dem Wasserbad (CLAISEN, *A.* **442**, 226). Bei der Einw. von α.γ-Dimethyl-allylalkohol auf Phenol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (CL., *J. pr.* [2] **105**, 66). — Öl von angenehmem Geraniengeruch. Kp_{13}: 96—98°; D_{15}^{15}: 0,9510 (CL., *A.* **442**, 226). — Liefert beim Kochen für sich (CL., *A.* **442**, 227) oder mit Diäthylanilin (CL., *A.* **442**, 227; *J. pr.* [2] **105**, 66) 2-[α.γ-Dimethyl-allyl]-phenol. Wird beim Schütteln mit absol. Ameisensäure verändert (CL., *A.* **442**, 227).

γ-Pentenyl-phenyl-äther, 5-Phenoxy-penten-(2) $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (H 145). *B.* Beim Kochen von 4-Brom-1-phenoxy-pentan mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 652). — Öl. Kp: 226°; Kp_{32}: 132°. D_{25}^{25}: 0,957. n_D^{20}: 1,5005.

[γ.γ-Dimethyl-allyl]-phenyl-äther, 4-Phenoxy-2-methyl-buten-(2) $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von Phenol mit γ.γ-Dimethyl-allylbromid und Kaliumcarbonat (CLAISEN, *J. pr.* [2] **105**, 67). — Zerfällt beim Kochen in Phenol und Isopren (CL., *J. pr.* [2] **105**, 67; *B.* **59**, 2349). Beim Kochen in Gegenwart von etwas Natriumcarbonat erfolgt eine nicht näher untersuchte Umlagerung (CL., *J. pr.* [2] **105**, 68 Anm. 1). Liefert beim Hydrieren in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Alkohol unter 0,75 Atm. Wasserstoff-Überdruck Isoamylphenyläther (CL., *J. pr.* [2] **105**, 68).

Cyclopentylphenyläther $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_5H_9$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentylbromid mit Kaliumphenolat in Alkohol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3089). — Öl. Kp: 239° (korr.); Kp_{11}: 109,5—112°.

5-Phenoxy-2-methyl-penten-(2) $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus γ-Phenoxy-buttersäure-äthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther, neben anderen Produkten (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 653). — Kp_{745}: 241°; Kp_{25}: 137—138°. n_D^{20}: 1,505.

Cyclohexylphenyläther $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}$ (E I 83). *B.* Aus der Kaliumverbindung des Cyclohexanols und Jodbenzol in Gegenwart von Kupferpulver und Kupfer(I)-jodid bei 140—200° (SKRAUP, BEIFUSS, *B.* **60**, 1073). Aus Cyclohexylbromid und Natriumphenolat in Isopropylalkohol (TRONOW, LADIGINA, *B.* **62**, 2846). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Cyclohexen auf Phenol in Gegenwart von konz. Salzsäure (SCHRAUTH, QUASEBARTH, *B.* **57**, 856) oder von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 550). — Leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{756}: 247—249° (Bo.); Kp_{744}: 252—254° (T., L.); Kp_{10}: 125—127° (SCH., QU.). D_4^{10}: 0,9882; D_4^{14}: 0,9830; D_4^{20}: 0,9795 (T., L.); D^{22}: 0,999 (Bo.). n_D^{22}: 1,527 (Bo.). — Liefert bei längerem Erhitzen auf ca. 375° Phenol, 2-Cyclohexyl-phenol, Cyclohexen und andere Produkte (SK., BEI.). Geschwindigkeit der Spaltung durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 18—20°: T., L.

Cycloheptylphenyläther $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_7H_{13}$. *B.* Aus Cycloheptylbromid und Kaliumphenolat in siedendem Alkohol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3102). — Öl. Kp_{12}: 143—144°.

[3-Methyl-cyclohexyl]-phenyl-äther $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-1-methyl-cyclohexan mit Kaliumphenolat in Alkohol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3098). — Öl. Kp_{12}: 132—134°.

[x-Methyl-cyclohexyl]-phenyl-äther $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Neben 1-Methyl-1-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan (Syst. Nr. 534) bei längerem Erwärmen von 1-Methyl-cyclohexen-(1) mit Phenol und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (SCHRAUTH, QUASEBARTH, *B.* **57**, 857). — Angenehm riechendes Öl. $Kp_{8,5}$: 129—130°. D_4^{20}: 0,9857. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Propargylphenyläther, 3-Phenoxy-propin-(1), Phenoxymethyl-acetylen $C_9H_8O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$ (H 145). Kp: 209°; Kp_{40}: 111—112° (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 654); Kp_{20}: 87° (JOHNSON, MCEWEN, *Am. Soc.* **48**, 476). — Zersetzt sich bei tagelangem Kochen für sich oder in Diisoamyläther vollständig (P., A.). — $(C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C \vdots C)_2Hg$. Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 120,5—121° (J., McE., *Am. Soc.* **48**, 476).

Geranyl-phenyl-äther $C_{16}H_{22}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CH_3)_2$. *B.* Neben 2-Geranyl-phenol beim Kochen von Natriumphenolat mit Geranylchlorid in Toluol (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 55, 56; *C.* **1927** II, 2188). — Nicht ganz rein erhalten. Kp_9: 159—170°; $Kp_{0,16}$: 102—106°. D_4^{20}: 0,9551. n_D^{26}: 1,5204.

Diphenyläther, „Phenyläther" $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 146; E I 84). *B.* Neben Phenol beim Leiten von Chlorbenzol oder Brombenzol und Wasserdampf über auf 500—550° erhitztes Siliciumoxyd, Titanoxyd, Aluminiumoxyd, Thoriumoxyd, Zirkonoxyd oder blaues Wolframoxyd (CHALKLEY, *Am. Soc.* **51**, 2490). In geringer Menge beim Erhitzen von Phenol auf 410—420° in Gegenwart von Aluminiumoxyd (BRINER, PLÜSS, PAILLARD, *Helv.* **7**, 1052). Durch Erhitzen von Phenol und Brombenzol in Gegenwart von zuvor im Wasserstoffstrom erhitztem Aluminiumpulver und Kaliumcarbonat auf 180—200° (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 107; *C.* **1928** I, 2371). Zur Bildung durch Einw. von Brombenzol auf Alkalisalze des Phenols vgl. HORIUCHI, *J. chem. Soc. Japan* **47**, 368; *C.* **1927** II, 368; WESTON, ADKINS, *Am. Soc.* **50**, 864.. In geringer Menge bei der Destillation von Salol unter gewöhnlichem Druck oder in der Bombe auf 400—420° (IPATJEW, ORLOW, PETROW, *Bl.* [4] **39**, 665, 666). Zur Bildung aus Benzoldiazoniumchlorid und Phenol nach HIRSCH (*B.* **23**, 3709; H 146) vgl. TURNER, SHEPPARD, *Soc.* **127**, 546. Neben anderen Produkten beim Behandeln von Phenylmagnesiumbromid mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Äther (ODDO, BINAGHI, *R. A. L.* [5] **32** II, 352; *G.* **54**, 200). — Technische Darstellung: S. P. SCHOTZ, Synthetic Organic Compounds [London 1925], S. 89.

Physikalische Eigenschaften. Krystalle (aus Ligroin). Rhombisch-pyramidal (HEY, *Z. Kr.* **63**, 499). F: 27,05° (KENDALL, WRIGHT, *Am. Soc.* **42**, 1778), 28° (HEY; SCHORIGIN, *B.* **56**, 181). Kp_{760}: 259,3° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 112); Kp_{10}: 127° (SCH.). D_{15}^{15} von festem Diphenyläther: 1,187 (H.); D_4^{20} von festem Diphenyläther: 1,148 (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 156). Dichten von flüssigem Diphenyläther: D_4^{25}: 1,0706 (K., W.); D_4^{30}: 1,074; D_4^{45}: 1,0525 (TROMP, *R.* **41**, 299); D_4^{30}: 1,078; D_4^{50}: 1,052 (EST., *Ph. Ch.* [B] **1**, 153). Viscosität bei 25°: 0,03864 g/cmsec (K., W.). Kryoskopische Konstante: 8,0 (für 1 kg Lösungsmittel) (DURAND, ROUGÉ, *Bl.* [4] **37**, 699).

n_D^{30}: 1,5809 (TROMP, *R.* **41**, 299). Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2403. Fluorescenzspektrum des Dampfes: MARSH, *Soc.* **125**, 419, 420. Dielektr.-Konst. bei 20°: 2,68 (fest), 3,69 (flüssig); bei 50°: 3,47 (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 153, 156). Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 1,02 (verd. Lösung; Benzol) bzw. 1,0 (Molekularstrahlmethode) (EST., *Ph. Ch.* [B] **1**, 153, 167).

E I 84, Z. 18 v. oben statt „1957" lies „1937"

Zustandsdiagramm des ternären Systems mit Alkohol und Wasser bei 30°: PERRAKIS, *C. r.* **177**, 880; *J. Chim. phys.* **22**, 307. Lösungsvermögen für Jod, Schwefel, Phosphor und Quecksilber(II)-jodid: DURAND, ROUGÉ, *Bl.* [4] **37**, 697. Thermische Analyse des binären Systems mit Alkohol: PE., *C. r.* **176**, 1138; *J. Chim. phys.* **22**, 287. Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, 16; *C.* **1928** I, 166. Diphenyläther enthaltende binäre Azeotrope s. in der untenstehenden Tabelle. Dichte

Diphenyläther enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Diphenyläther	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Diphenyläther
α-Chlor-naphthalin [4])	259,22	ca. 94	Benzoesäure [3]) . .	246,7	41
Brenzcatechin [3]) . .	242,0	40,7	Benzoesäureisoamylester [2])	259,2	90
Resorcin [5])	256,0	—	Phenylessigsäure [4])	255,35	72,2
Eugenol [2])	254,9	ca. 3	Zimtsäuremethylester [1])	259,1	ca. 83
Zimtaldehyd [3]) . .	252,7	ca. 35			
Acetamid [2])	214,55	48			
Propionamid [2]) . .	219,0	ca. 38			

[1]) LECAT, *R.* **46**, 244. — [2]) L., *R.* **47**, 16, 17. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 118, 120. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 22, 24. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49**, 112.

einer Lösung in Benzol bei 20° und 50°: ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 153; von binären Gemischen mit Alkohol bei 30°: PERRAKIS, *C. r.* **178**, 704; mit Äther und Phenetol bei 25°: KENDALL, WRIGHT, *Am. Soc.* **42**, 1779, 1780. Viscosität einer Lösung in Benzol bei 20° und 50°: EST.; von binären Gemischen mit Äther und Phenetol: K., W.; vgl. a. MACLEOD, *Trans. Faraday Soc.* **20**, 356, 357; *C.* **1925** I, 2526. Kontaktwinkel gegen Wasser: NIETZ, *J. phys. Chem.* **32**, 261. Spezifische Wärme der Gemische mit Alkohol: PE., *C. r.* **178**, 84. Wärmetönung beim Mischen mit Alkohol: PE., *C. r.* **178**, 85; *J. Chim. phys.* **22**, 296. Dielektr.-Konst. einer Lösung in Benzol bei 20° und 50°: ESTERMANN. Einfluß auf die Entzündungstemperaturen und Klopfeigenschaften von Treibstoffen: EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 279; *C.* **1928** II, 211.

Chemisches Verhalten. Zerfällt beim Erhitzen unter Druck auf 500—550° oder mit Wasserstoff (Anfangsdruck ca. 70 Atm.) in Gegenwart von Tonerde auf 480° bzw. von Tonerde und Kupferoxyd auf 450° zum Teil in Benzol und Phenol (IPATJEW, ORLOW, *B.* **60**, 1966). Wird durch glühenden Zinkstaub nicht verändert (I., O.). Bei der Hydrierung unter vermindertem Druck bei 180—200° in Gegenwart von Nickel entstehen Dicyclohexyläther, Cyclohexan, Benzol, Cyclohexanol und Phenol (MARTY, *C. r.* **187**, 49). Hydrierung unter Druck in Gegenwart von Nickel bei 310°: M.; in Gegenwart von Nickeloxyd bei 290°: I., O., *C. r.* **181**, 793. Liefert mit 2 Atomen Brom in Tetrachlorkohlenstoff 4-Brom-diphenyläther und (4.4'-)Dibromdiphenyläther (SUTER, *Am. Soc.* **51**, 2585). Bei der Einw. von überschüssigem Chlorjod in Eisessig entsteht 4.4'-Dijod-diphenyläther (SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2367). Zur Nitrierung von Diphenyläther mit Salpetersäure (D: 1,5) in siedendem Eisessig vgl. noch LANGE, REED, *Am. Soc.* **48**, 1071. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig auf Diphenyläther in Acetanhydrid bei 25—30° entstehen je nach den Bedingungen vorwiegend 2- und 4-Nitro-diphenyläther oder (4.4'-)Dinitro-diphenyläther (SUTER, *Am. Soc.* **51**, 2583). Wird von Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 18—20° kaum angegriffen (TRONOW, LADIGINA, *B.* **62**, 2846). Liefert bei 4—5-stdg. Erhitzen mit Amidosulfonsäure auf 160—170° das Ammoniumsalz der Diphenyläther-sulfonsäure-(4) (QUILICO, *R. A. L.* [6] **6**, 517). Beim Erhitzen mit Natrium auf 180—200° bilden sich Phenol, Benzol und wenig Diphenyl (SCHORIGIN, *B.* **56**, 181; **57**, 1630 Anm. 6). Beim Durchleiten von Kohlendioxyd durch ein Gemisch von Diphenyläther und Natrium bei 220—290° entstehen Salicylsäure und Benzol (SCH., *B.* **56**, 183). Verseifung durch Erhitzen mit verd. Natronlauge oder wäßr. Lösungen von Natriumcarbonat, Borax und Natriumphenolat in der Eisenbombe auf 345—370°: HALE, BRITTON, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 119; *C.* **1928** I, 2206. Beim Kochen mit Arsentrichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht 9-Oxa-10-chlorarsena-dihydroanthracen (Syst. Nr. 4720) (LEWIS, LOWRY, BERGEIM, *Am. Soc.* **43**, 892). Liefert bei längerem Kochen mit Tellurtetrachlorid in Chloroform 4-Phenoxy-phenyltellurtrichlorid (Syst. Nr. 1591a) und wenig 4.4'-Diphenoxy-diphenyltellurdichlorid (Syst. Nr. 555); beim Schmelzen mit Tellurtetrachlorid im Stickstoff-Strom bei 100—240° erhält man die Verbindung $C_6H_4{<}^{TeCl_2}_{O}{>}C_6H_4$ (Syst. Nr. 2676) (DREW, *Soc.* **1926**, 226, 229).

Liefert mit überschüssigem Acetylchlorid bei Gegenwart von 2 Mol Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 4.4'-Diacetyl-diphenyläther und geringere Mengen 4-Phenoxy-acetophenon; reagiert analog mit Benzoylchlorid (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **117**, 350). Mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bildet sich 4.4'-Diphenoxybenzil (SCHÖNBERG, KRAEMER, *B.* **55**, 1190). Liefert mit Maleinsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff β-[4-Phenoxy-benzoyl]-acrylsäure (RICE, *Am. Soc.* **48**, 271).

Verwendung als Energieträger in Dampfturbinen: ANONYMUS, *Chem. met. Eng.* **33**, 475; *C.* **1926** II, 2222. Anwendung in der Riechstoffindustrie: CLEMENTE, *Riechstoffind.* **2**, 130; *C.* **1927** II, 1405. Überführung in Harze durch Kondensation mit Formaldehyd: Höchster Farbw., D.R.P. 403264, 407000; *C.* **1925** I, 307, 1816; *Frdl.* **14**, 626, 629.

Verbindung mit Acetonitril und Chlorwasserstoff $C_{12}H_{10}O + C_2H_3N + 2HCl$. Sehr hygroskopische Krystalle. F: 124—126° (Zers.) (KORCZYNSKI, NOWAKOWSKI, *Bl.* [4] **43**, 331). Unlöslich in Äther und Petroläther, leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Essigsäure und Chloroform unter Zersetzung in die Komponenten.

[β-Oxy-äthyl]-phenyl-äther, Äthylenglykolmonophenyläther, β-Phenoxy-äthylalkohol $C_8H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 146; E I 84). Kp_{20}: 128—130° (KIRNER, *Am. Soc.* **48**, 2748). — Kondensation mit Formaldehyd: Höchster Farbw., D. R. P. **364042**; *C.* **1923** II, 913; *Frdl.* **14**, 625; mit Chinon-monoxim und mit Toluchinon-monoxim: CASSELLA & Co., D.R.P. 397814; *C.* **1924** II, 1407; *Frdl.* **14**, 770, 771.

β'-Chlor-β-phenoxy-diäthyläther $C_{10}H_{13}O_2Cl = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Kochen von β.β'-Dichlor-diäthyläther mit 1 Mol Natriumphenolat in Alkohol auf dem Wasserbad (CRETCHER, KOCH, PITTENGER, *Am. Soc.* **47**, 1174). — Kp_{10}: 149°. D^{15}_{15}: 1,149.

Äthylenglykoldiphenyläther $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$ (H 146). *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von wäßr. Natriumphenolat-Lösung mit p-Toluolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] auf dem Wasserbad (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 644). — Krystalle (aus Methanol). Rhombisch (GILTA, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 251; *C.* **1923** I, 241). F: 95° (G.). Kp_{12}: 180—185° (G.). — Liefert bei allmählichem Eintragen in rauchende Salpetersäure unterhalb —10° Äthylenglykol-bis-[2.4-dinitro-phenyläther] (DOSIOS, TSATSAS, *C. r.* **180**, 1276). Geschwindigkeit der Spaltung durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 18° bis 20°: TRONOW, LADIGINA, *B.* **62**, 2846.

β.β'-Diphenoxy-diäthyläther $C_{16}H_{18}O_3 = (C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2O$ (E I 84). *B.* Beim Kochen von β.β'-Dichlor-diäthyläther mit überschüssigem Natriumphenolat in Alkohol (CRETCHER, KOCH, PITTENGER, *Am. Soc.* **47**, 1174). — F: 66°.

Kohlensäure-bis-[β-phenoxy-äthylester], β.β'-Diphenoxy-diäthylcarbonat $C_{17}H_{18}O_5 = (C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)_2CO$. *B.* Neben Chlorameisensäure-[β-phenoxy-äthylester] beim Einleiten von Phosgen in Äthylenglykolmonophenyläther bei 35—40° (I.G. Farbenind., D.R.P. 459311; *C.* **1928** II, 1718; *Frdl.* **16**, 2121). — Krystalle. F: 90°.

Chlorameisensäure-[β-phenoxy-äthylester] $C_9H_9O_3Cl = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot COCl$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in Äthylenglykolmonophenyläther bei 35—40°, neben β.β'-Diphenoxy-diäthylcarbonat (I.G. Farbenind., D. R. P. **459311**; *C.* **1928** II, 1718; *Frdl.* **16**, 2121). — Kp_{14}: 142°. — Liefert bei der Einw. von Butylalkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat nicht näher beschriebenes [β-Phenoxy-äthyl]-butyl-carbonat.

β.β'-Diphenoxy-diäthylsulfid $C_{16}H_{18}O_2S = (C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus β.β'-Dichlor-diäthylsulfid und alkoh. Natriumphenolat-Lösung auf dem Wasserbad (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **42**, 1219, 1220). — Nadeln (aus Alkohol). F: 54° (BELL, BENNETT, HOCK, *Soc.* **1927**, 1808), 54,2° (korr.) (H., R.). Unlöslich in Wasser; Löslichkeit in Alkohol bei 18° und 75°: H., R.

β.β'-Diphenoxy-diäthylsulfon $C_{16}H_{18}O_4S = (C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* In geringer Menge aus β.β'-Dichlor-diäthylsulfon und alkoh. Natriumphenolat-Lösung auf dem Wasserbad (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **42**, 1218, 1219, 1220). — Rosa Blättchen (aus Alkohol). F: 108,0° (korr.). Unlöslich in Wasser; Löslichkeit in Alkohol bei 18° und 75°: H., R.

β.β'-Diphenoxy-diäthyldisulfid $C_{16}H_{18}O_2S_2 = (C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S_2$. *B.* Beim Kochen von β.β'-Dichlor-diäthyldisulfid mit alkoh. Natriumphenolat-Lösung (BENNETT, *Soc.* **119**, 425). — Plättchen (aus Methanol oder Petroläther). F: 96—97° (korr.).

[γ-Brom-β-oxy-propyl]-phenyl-äther, 3-Brom-2-oxy-1-phenoxy-propan, β'-Brom-β-phenoxy-isopropylalkohol $C_9H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Br$ (E I 85). *B.* Entsteht neben 2-Oxy-3-phenoxy-1-phenyl-propan bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Glycidphenyläther (BOYD, VINEALL, *Soc.* **1929**, 1622). — Kp_{15}: 165°.

Propylenglykoldiphenyläther, 1.2-Diphenoxy-propan $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von 1.2-Dibrom-propan mit Natriumphenolat in 25%iger alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (GILTA, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 246; *C.* **1923** I, 241). Entsteht auch beim Erwärmen des bei dieser Reaktion erhaltenen Gemischs von 1-Brom-2-phenoxy-propan und 2-Brom-1-phenoxy-propan mit alkoh. Natriumphenolat-Lösung (G., *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 249; *C.* **1923** I, 241). — Krystalle (aus Methanol). Rhombisch. F: 32°. Kp_{12}: 175—178°. $D_4^{22,3}$: 1,0748. $n_\alpha^{22,3}$: 1,5488; $n_D^{22,3}$: 1,5542; $n_\beta^{22,3}$: 1,5673. Löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Trimethylenglykol-monophenyläther, [γ-Oxy-propyl]-phenyl-äther, γ-Phenoxy-propylalkohol $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 147; E I 85). *B.* Zur Bildung nach RINDFUSS (*Am. Soc.* **41**, 668; E I 85) vgl. POWELL, *Am. Soc.* **45**, 2708; KIRNER, *Am. Soc.* **48**, 2748. — Kp_{25}: 160° (P.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung in Gegenwart von Magnesiumsulfat β-Phenoxy-propionsäure (P.).

Trimethylenglykol-diphenyläther, 1.3-Diphenoxy-propan $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 147). *B.* Aus Trimethylenjodid durch Erhitzen mit Natriumphenolat in Phenol (BELL, BENNETT, HOCK, *Soc.* **1927**, 1807). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig und Toluol bei 18—20°: TRONOW, LADIGINA, *B.* **62**, 2846.

β.β'-Diphenoxy-isopropylchlorid, 2-Chlor-1.3-diphenoxy-propan $C_{15}H_{15}O_2Cl = (C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2)_2CHCl$ (H 147). *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Phosphoroxychlorid + Pyridin auf Glycerin-α.α'-diphenyläther zuerst bei 0°, dann bei 100° (BOYD, LADHAMS, *Soc.* **1928**, 216, 221).

γ.γ'-Diphenoxy-dipropylsulfid $C_{18}H_{22}O_2S = (C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Beim Erhitzen von γ.γ'-Dichlor-dipropylsulfid mit Phenol und Natriumäthylat auf 180° (BENNETT, HOCK, *Soc.* **127**, 2675). — Krystalle (aus Methanol). F: 45°.

[δ-Oxy-butyl]-phenyl-äther, Tetramethylenglykol-monophenyläther, δ-Phenoxy-butylalkohol $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von γ-Phenoxy-buttersäure-äthylester mit Natrium und Alkohol in Toluol (MARVEL, TANENBAUM, *Am. Soc.* **44**, 2648). — Kp_{19}: 162—164°. n_D^{17}: 1,520.

Tetramethylenglykol-diphenyläther, 1.4-Diphenoxy-butan $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 147). *B.* Durch Kochen von 1.4-Dibrom-butan mit überschüssigem Natriumphenolat in Alkohol (MÜLLER, *M.* **49**, 30). Zur Bildung aus δ-Phenoxy-butylchlorid und Natriumphenolat nach v. BRAUN, BESCHKE (*B.* **39**, 4361) vgl. ADVANI, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **6**, 51; *C.* **1923** III, 997. — F: 100,0° (korr.) (M.). Kp_{10}: 190° (M.).

[δ-Oxy-n-amyl]-phenyl-äther, 4-Oxy-1-phenoxy-pentan, Methyl-[γ-phenoxy-propyl]-carbinol $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Methyl-[γ-phenoxy-propyl]-keton in Äther mit Natrium und Natriumdicarbonat-Lösung bei 0° (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 651). — Viscoses Öl. Kp_{20}: 163°. D_{25}^{25}: 1,025. n_D^{25}: 1,5123.

Pentamethylenglykol-diphenyläther, 1.5-Diphenoxy-pentan $C_{17}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 147). Krystalle (aus Alkohol). F: 45,5—46° (korr.) (MÜLLER, RÖLZ, *M.* **50**, 108).

1.4-Diphenoxy-2-methyl-butan $C_{17}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. Linksdrehende Form. *B.* Durch längeres Kochen von rechtsdrehendem 1.4-Dichlor- oder 1.4-Dibrom-2-methyl-butan mit 4 Mol Natriumphenolat in alkoh. Lösung (v. BRAUN, JOSTES, *B.* **59**, 1095, 1096). — Erstarrt auch bei längerer Abkühlung nicht. Kp_{12}: 200°. $[\alpha]_D^{18}$: —24,8° (Alkohol; p = 11).

β.β'-Diphenoxy-α.α'-dimethyl-diisobutyldisulfid $C_{22}H_{30}O_2S_2 = [C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)]_2S_2$. *B.* Beim Kochen von β.β'-Dichlor-α.α'-dimethyl-diisobutyldisulfid mit alkoh. Natriumphenolat-Lösung (POPE, SMITH, *Soc.* **121**, 1168). — Braunes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation.

Hexamethylenglykol-diphenyläther, 1.6-Diphenoxy-hexan $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_6 \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 148). F: 83—83,5° (korr.) (MÜLLER, SAUERWALD, *M.* **48**, 732).

Heptamethylenglykol-diphenyläther, 1.7-Diphenoxy-heptan $C_{19}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_7 \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 148). F: 54,5° (korr.) (MÜLLER, RÖLZ, *M.* **48**, 736).

1.4-Diphenoxy-buten-(2) $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 1.4-Dibrom-buten-(2) oder 3.4-Dibrom-buten-(1) mit überschüssigem Natriumphenolat in alkoh. Lösung (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3548). — F: 83—84°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Verändert sich beim Sieden.

Glycerin-α-phenyläther $C_9H_{12}O_3$ = $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (H 149; E I 85). Kp_{18}: 176° (READ, LATHROP, CHANDLER, *Am. Soc.* **49**, 3118). — Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 143.

Glycerin-α-äthyläther-α'-phenyläther, 2-Oxy-1-äthoxy-3-phenoxy-propan $C_{11}H_{16}O_3$ = $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (E I 86). *B.* Aus γ-Chlor-β-oxy-α-äthoxy-propan und Phenol in konz. Natronlauge (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] **27**, 861). — Kp_{12}: 165°.

Glycerin-α.α'-diphenyläther, β.β'-Diphenoxy-isopropylalkohol $C_{15}H_{16}O_3$ = $(C_6H_5\cdot O\cdot CH_2)_2CH\cdot OH$ (H 149; E I 86). *B.* Aus Kaliumphenolat und 3-Chlor-1-brom-propanol-(2) in der Wärme (KOELSCH, MCELVAIN, *Am. Soc.* **51**, 3394). Bei der Einw. von Natriumphenolat auf Triacetin bei 140—150° (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 275; *C.* **1926** I. 3143). — Liefert bei Einw. von Phosphoroxychlorid und Pyridin zuerst bei 0° und darauffolgendem kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad Bis-[glycerin-α.α'-diphenyläther]-phosphat; mit überschüssigem Phosphoroxychlorid und Pyridin in Chloroform entsteht bei 0° Glycerin-α.α'-diphenyläther-β-phosphorsäure, bei nachfolgendem kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad 2-Chlor-1.3-diphenoxy-propan (BOYD, LADHAMS, *Soc.* **1928**, 216, 218, 221).

Glycerin-α-äthyläther-α'-phenyläther-β-carbamat, Carbamidsäure-[β-äthoxy-β'-phenoxy-isopropylester] $C_{12}H_{17}O_4N$ = $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. F: 72° (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] **27**, 861).

Glycerin-α.α'-diphenyläther-β-phosphorsäure, Phosphorsäure-mono-[β.β'-diphenoxy-isopropylester] $C_{15}H_{17}O_6P$ = $(C_6H_5\cdot O\cdot CH_2)_2CH\cdot O\cdot PO_3H_2$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Phosphoroxychlorid und Pyridin auf Glycerin-α.α'-diphenyläther in Chloroform bei 0° (BOYD, LADHAMS, *Soc.* **1928**, 218, 219). — Krystalle (aus Essigester-Petroläther). F: 137—137,5°. — $Na_2C_{15}H_{15}O_6P + 10H_2O$. Prismen. F: 54°.

Bis-[glycerin-α.α'-diphenyläther]-phosphat, Phosphorsäure-bis-[β.β'-diphenoxy-isopropylester] $C_{30}H_{31}O_8P$ = $[(C_6H_5\cdot O\cdot CH_2)_2CH\cdot O]_2PO_2H$. *B.* Durch Einw. von Phosphoroxychlorid und Pyridin auf Glycerin-α.α'-diphenyläther bei 0° und darauffolgendes kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad (BOYD, LADHAMS, *Soc.* **1928**, 219, 220). — Nadeln aus Eisessig). F: 105°.

b) Kuppelungsprodukte aus Phenol und Oxo-Verbindungen.

Formaldehyd-methylphenylacetal, Methylenglykol-methyläther-phenyläther, Methoxymethyl-phenyl-äther $C_8H_{10}O_2$ = $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (H 149). *B.* Beim Erhitzen von formaldehydschwefligsaurem Natrium mit Natriumphenolat in Alkohol (BAEKELAND, BENDER, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 236; *C.* **1925** I, 2730).

Formaldehyd-diphenylacetal, Methylenglykoldiphenyläther, Methylendiphenyläther $C_{13}H_{12}O_2$ = $(C_6H_5\cdot O)_2CH_2$ (H 150). *B.* Zur Bildung aus Methylenchlorid und Natriumphenolat vgl. BAEKELAND, BENDER, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 236; *C.* **1925** I, 2730. — Geschwindigkeit der Spaltung durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig und Toluol bei 18° bis 20°: TRONOW, LADIGINA, *B.* **62**, 2846. — Sulfurierung: I.G. Farbenind., D.R.P. 445569; *C.* **1927** II, 1000; *Frdl.* **15**, 1296. Überführung in ein öliges Produkt durch Kondensation mit Formaldehyd: Höchster Farbw., D. R. P. 397315; *C.* **1924** II, 1412; *Frdl.* **14**, 1166.

Butyraldehyd-monophenylacetal $C_{10}H_{14}O_2$ = $C_6H_5\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. BAEKELAND, BENDER, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 235; *C.* **1925** I, 2730.

α.α-Diäthoxy-β.β-diphenoxy-äthylen, Diphenoxyketen-diäthylacetal $C_{18}H_{20}O_4$ = $(C_6H_5\cdot O)_2C:C(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diphenoxyessigsäure-äthylester durch Einw. von Natriumäthylat in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis oder aufeinanderfolgende Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosphoroxychlorid, Chlorwasserstoff und Natriumäthylat (SCHEIBLER, BAUMANN, *B.* **62**, 2060, 2061). — Gelbliches Öl. $Kp_{0,8}$: 140—145°.

Phenoxyacetaldehyd $C_8H_8O_2$ = $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CHO$ (H 151). *B.* Durch Hydrierung von Phenoxyacetylchlorid in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und geschwefeltem Chinolin in Xylol bei 133° (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **56**, 1483).

Phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal $C_{12}H_{18}O_3$ = $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 151). *B.* Durch Kochen einer Lösung von Natrium in 3 Mol Phenol mit 1 Mol Bromacetal (BARGER, COYNE, *Biochem. J.* **22**, 1424).

[γ-Acetyl-propyl]-phenyl-äther, Methyl-[γ-phenoxy-propyl]-keton $C_{11}H_{14}O_2$ = $C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther mit Natriumacetessigester und nachfolgende Spaltung des Reaktionsprodukts (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 651 Anm. 3). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Äther und Natriumdicarbonat-Lösung bei 0° Methyl-[γ-phenoxy-propyl]-carbinol. [GOTTFRIED]

c) Kuppelungsprodukte aus Phenol und Carbonsäuren.

Ameisensäurephenylester, Phenylformiat $C_7H_6O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CHO$ (H 152). *B.* Beim Kochen von Phenol mit saurem Natriumformiat und Phosphoroxychlorid (KOEPP & Co., ELÖD, D.R.P. 439289; *C.* **1927** I, 1365; *Frdl.* **15**, 118). — Beim Behandeln mit Natriumamid in Äther oder Benzol bei Zimmertemperatur entstehen Natriumphenolat, Kohlenoxyd und Ammoniak (RAMART, HALLER, *C. r.* **178**, 1583).

Orthoameisensäure-triphenylester, Triphenylorthoformiat, Triphenoxymethan $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5\cdot O)_3CH$ (H 152). *B.* Beim Erhitzen von trockenem Kaliumphenolat mit Chloroform-Dampf im Stickstoff-Strom auf 110° (BAINES, DRIVER, *Soc.* **125**, 907). — F: 75°.

Essigsäurephenylester, Phenylacetat $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 152; E I 87). *B.* Aus Phenol und Acetylschwefelsäure in Eisessig unterhalb 0° (VAN PESKI, *R.* **40**, 116). Beim Behandeln von Chlormethylacetat mit Natriumphenolat in kalter wäßriger Lösung (KIRNER, *Am. Soc.* **48**, 2748). Aus Diphenylcarbonat beim Kochen mit Acetanhydrid (TURNER, SHEPPARD, *Soc.* **127**, 546). Durch Behandeln von Magnesiumbromid-phenolat $C_6H_5\cdot O\cdot MgBr$ mit Keten in Äther und folgende Hydrolyse (GILMAN, SCHULZE, *R.* **47**, 759). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzaldehyd-phenylhydrazonoxyd (BERGMANN, ULPTS, WITTE, *B.* **56**, 681) oder Dibenzoylperoxyd (GELISSEN, HERMANS, *B.* **58**, 771) mit Eisessig.

Physikalische Eigenschaften. Kp_{760}: 195,7° (LECAT, *R.* **46**, 245). Van der Waalssche Konstanten zwischen 20° und 30°: WEISSENBERGER, HENKE, *J. pr.* [2] **115**, 77. D_4^{20}: 1,0777 (VANDERSTICHELE, *Soc.* **123**, 1228). n_D^{20}: 1,5088 (V.). Lichtabsorption im Ultrarot zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of Infra-red Spectra [Washington 1905], S. 258. Dielektr.-Konst. von Phenylacetat bei 25°: 5,15 (SAYCE, BRISCOE, *Soc.* **1926**, 2626). Über das Dipolmoment von flüssigem Phenylacetat vgl. SMYTH, *Am. Soc.* **47**, 1896.

Löslichkeit in Petroläther: PRINS, *R.* **42**, 26. Phenylacetat enthaltende binäre Azeotrope s. in der untenstehenden Tabelle. Dampfdrucke von binären Gemischen mit Chloroform bei 20°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, HENKE, *M.* **46**, 48, 58. Einfluß von Phenylacetat auf die thermische Zersetzung von Äthylacetat bei Gegenwart von Aluminiumoxyd: ADKINS, NISSEN, *Am. Soc.* **46**, 143.

Phenylacetat enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Phenylacetat	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Phenylacetat
α-Terpinen [7])	180,3	15	o-Kresol [8])	198,5	64
d-Limonen [7])	177,5	7	m-Kresol [8])	204,4	30
n-Octylalkohol [1])	192,4	53	p-Kresol [2])	204,3	32
l-Linalool [4])	193,5	61	Glykol [5])	182,9	66
Phenol [2])	196,6	ca. 88	Acetamid [3])	ca. 194,5	ca. 93
4-Chlor-phenol [6])	ca. 220,5	ca. 23			

[1]) LECAT, *R.* **45**, 622. — [2]) L., *R.* **46**, 244. — [3]) L., *R.* **47**, 16. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 290. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 23. — [6]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 19. — [7]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 56, 115, 117. — [8]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 113, 114.

Chemisches und biochemisches Verhalten. Phenylacetat zersetzt sich beim Leiten über Nickel-Bimsstein bei 150—160° und 18—50 mm Druck im Wasserstoff-Strom unter Bildung von Benzol und Essigsäure (GRIGNARD, MINGASSON, *C. r.* **185**, 1555 Anm. 2). Geschwindigkeit der Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Essigester: VAVON, DETRIE, *C. r.* **172**, 1232. Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Alkohol und durch wäßrig-alkoholische Salzsäure bei 80,2°: BERGER, *R.* **43**, 171, 175; durch 1n-Salzsäure bei 25°: SMITH, PATERSON, *Soc.* **1926**, 941; durch 0,1 n-Salzsäure bei 25°: SKRABAL, HUGETZ, *M.* **47**, 28; durch Salzsäure in Gegenwart von Essigsäure oder Natriumacetat + Essigsäure (p_H = 3,1 bis 5,3) bei 25° und 35°: BOLIN, *Z. anorg. Ch.* 177, 235. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *Ar.* **1929**, 546; durch Kalilauge und durch wäßr. Kaliumphenolat-Lösung bei 25°: SKRABAL, H., *M.* **47**, 23, 24. Phenylacetat liefert beim Erhitzen mit Natrium auf dem Wasserbad Essigsäure, Äthylacetat, Phenol, Salicylsäure, Aceton, Dehydracetsäure, 2-Methyl-chromon, 1-Oxy-3-methyl-xanthon und sehr geringe Mengen einer Verbindung $C_{11}H_8O_4$ (S. 154) (PERKIN, *Soc.* **119**, 1288; vgl. PERKIN, HODGKINSON, *Soc.* **37** [1880], 487). Beim Behandeln der Lösungen in Äther oder Benzol mit Natriumamid erhält man Natriumphenolat und wahrscheinlich Acetamid (RAMART, HALLER, *C. r.* **178**, 1583). Phenylacetat liefert bei 24-stdg. Einw. von Aluminium-

chlorid in Nitrobenzol bei 20—25° 4-Oxy-acetophenon; beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 165° entsteht 2-Oxy-acetophenon (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 88; vgl. v. AUWERS, MAUSS, *A.* **464**, 304). Gibt bei längerer Behandlung mit Zinkchlorid anfangs bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad Phenol, 4-Oxy-acetophenon und geringere Mengen 2-Oxy-acetophenon; bei längerer Einw. von Zinkchlorid unter Sättigung mit Chlorwasserstoff bilden sich geringe Mengen 4-Oxy-acetophenon (SKRAUP, POLLER, *B.* **57**, 2038). Beim Behandeln mit überschüssiger Chlorsulfonsäure erhält man Phenol-disulfochlorid-(2.4) (GEBAUER-FÜLNEGG, v. MEISSNER, *M.* **50**, 59).

Hydrolyse durch Ricinuslipase: LORBERBLATT, FALK, *Am. Soc.* **48**, 1656, 1661; durch Extrakte aus Tumoren sowie aus normalen Geweben unter verschiedenen Bedingungen: NOYES, SUGIURA, FALK, *Am. Soc.* **46**, 1868; *J. biol. Chem.* **55**, 660; **56**, 916; **59**, 189, 214, 227; **62**, 688, 698. Hemmende Wirkung auf das Wachstum von Bac. tuberculosis: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 130; *C.* **1925** I, 2699.

Verbindung $C_{15}H_{12}O_3$ (H 153). Ist als 2-Methyl-chromon $C_{10}H_8O_2$ (Syst. Nr. 2464) erkannt worden (PERKIN, *Soc.* **119**, 1285).

Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ (H 153). Ist als 1-Oxy-3-methyl-xanthon $C_{14}H_{10}O_3$ (Syst. Nr. 2514) erkannt worden (PERKIN, *Soc.* **119**, 1286).

Verbindung $C_{11}H_8O_4$. *B.* In sehr geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phenylacetat mit Natrium auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* **119**, 1289). — Nadeln (aus Methanol). F: 137°. Leicht löslich in warmer verdünnter Sodalösung und in verdünntem wäßrigem Ammoniak. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak eine Verbindung $C_{22}H_{17}O_7N$ (Krystalle; F: 237°). Die Lösung in Methanol gibt mit Eisenchlorid eine orangerote Färbung.

Acetiminophenyläther $C_8H_9ON = C_6H_5\cdot O\cdot C(CH_3):NH$. — $C_8H_9ON+HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phenol und Acetonitril unter Kühlung (HOUBEN, *B.* **59**, 2883). Hygroskopisches Krystallpulver (aus Eisessig + Äther). Zersetzt sich von 145° an und schmilzt bei 160°. Löslich in hydroxylhaltigen, unlöslich in hydroxylfreien Lösungsmitteln. Liefert bei der Zersetzung in salzsaurer Lösung Phenol und Essigsäure, in alkal. Lösung Phenol und Acetamid.

Chloressigsäure-phenylester, Phenylchloracetat $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (H 153; E I 87). *B.* Zur Bildung durch Erhitzen von Phenol mit Chloracetylchlorid (H 153) vgl. MAMELI, *G.* **56**, 764. Bei der Einw. von Phenol auf Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther (CROMPTON, VANDERSTICHELE, *Soc.* **117**, 691). — D_4^{14}: 1,2202; n_D^{14}: 1,5146 (V., *Soc.* **123**, 1228). — Wird bei längerer Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol teilweise in Phenol und Chloressigsäure gespalten (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **464**, 309).

Chloracetiminophenyläther $C_8H_8ONCl = C_6H_5\cdot O\cdot C(CH_2Cl):NH$. — $C_8H_8ONCl+HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von Phenol und Chloracetonitril unter Kühlung (HOUBEN, *B.* **59**, 2884). Hygroskopische Krystalle. Zersetzt sich bei 110°. Beim Behandeln mit verd. Mineralsäuren erhält man Chloressigsäurephenylester; wird auch durch Ameisensäure oder Essigsäure sofort zersetzt.

Dichloressigsäure-phenylester, Phenyldichloracetat $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CHCl_2$ (H 153; E I 87). *B.* Aus Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther bei Einw. von Chlor und folgender Behandlung mit Phenol (CROMPTON, TRIFFITT, *Soc.* **119**, 1875). — F: 48°; Kp: 247,5° (korr.) (CR., TR.). D_4^{20}: 1,2991 (CR., TR.); D_4^{48}: 1,2967 (VANDERSTICHELE, *Soc.* **123**, 1228). n_D^{48}: 1,5103 (V.). Thermische Analyse des binären Systems mit Chlorbromessigsäurephenylester: CR., TR.

Dichloracetiminophenyläther $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_5\cdot O\cdot C(CHCl_2):NH$. — $C_8H_7ONCl_2+HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phenol und Dichloracetonitril unter Kühlung (HOUBEN, *B.* **59**, 2884). Hygroskopische Krystalle. Zersetzt sich bei 80—90° ohne zu schmelzen. Bei der Einw. von verd. Salzsäure entsteht Dichloressigsäurephenylester; wird auch durch Ameisensäure oder Essigsäure zersetzt.

Trichloressigsäure-phenylester, Phenyltrichloracetat $C_8H_5O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CCl_3$ (H 154). *B.* Beim Kochen von Trichloracetylchlorid mit Phenol (HOUBEN, FISCHER, *B.* **60**, 1778). — Kp_{14}: 125—126°.

Trichloracetiminophenyläther $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_5\cdot O\cdot C(CCl_3):NH$. — $C_8H_6ONCl_3+HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phenol und Trichloracetonitril in wenig Äther (HOUBEN, *B.* **59**, 2884; H., FISCHER, *J. pr.* [2] **123**, 317). Hygroskopische Krystalle. Liefert beim Erhitzen auf 180° in der Hauptsache Trichloracetonitril und Phenol (H., F., *B.* **60**, 1777). Beim Behandeln mit verd. Salzsäure entsteht Trichloressigsäurephenylester (H.).

Chlorbromessigsäure-phenylester $C_8H_6O_2ClBr = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CHClBr$. *B.* Aus Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther bei Behandlung mit Brom und folgender Einw. von Phenol

(CROMPTON, TRIFFIT, *Soc.* **119**, 1875). Durch Erhitzen von Äthyl-[α.β-dichlor-β-brom-vinyl]-äther mit Phenol (SMITH, *Soc.* **1927**, 1101). — F: 46,5°; Kp: 266° (korr.) (CR., TR.). D_4^{50}: 1,5311 (CR., TR.). D_4^{18}: 1,5289; n_D^{18}: 1,5322 (VANDERSTICHELE, *Soc.* **123**, 1228). Thermische Analyse der binären Systeme mit Dichloressigsäurephenylester: CR., TR.; mit Chlorjodessigsäurephenylester: CR., CARTER, *Soc.* **123**, 577.

Chlorjodessigsäure-phenylester $C_8H_6O_2ClI = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CHClI$. *B.* Beim Eintragen von Phenol in ein frisch bereitetes Gemisch aus Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther und Jodmonochlorid (CROMPTON, CARTER, *Soc.* **123**, 577). — Blättchen (aus Petroläther). F: 110°. Thermische Analyse des binären Systems mit Chlorbromessigsäurephenylester (Eutektikum bei 39,2° und 17,1 Mol.-% Chlorjodessigsäurephenylester): CR., CA.

Thioessigsäure-O-phenylester $C_8H_8OS = C_6H_5\cdot O\cdot CS\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetiminophenyläther und Schwefelwasserstoff in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 240; *C.* **1926** II, 1273). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{38}: 90—94°. D_4^{20}: 0,9914. n_D^{20}: 1,4964.

Thioessigsäure-S-phenylester $C_8H_8OS = C_6H_5\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$ s. S- 292.

β-Chlor-propionsäure-phenylester, Phenyl-[β-chlor-propionat] $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (H 154). *B.* Entsteht aus Phenol und β-Chlor-propionylchlorid bei langsamem Erhitzen bis auf 140° (SKRAUP, NIETEN, *B.* **57**, 1303), beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad und beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (F. MAYER, VAN ZÜTPHEN, *B.* **57**, 200, 201). — Kp_{18}: 141—143° (SKR., N.); Kp_{12}: 132—135° (M., VAN Z.). — Gibt beim Kochen mit trocknem Pyridin Acrylsäurephenylester (SKR., N.). Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid auf 100° ω-Chlor-2-oxy-propiophenon, wenig ω-Chlor-4-oxy-propiophenon und geringe Mengen einer Verbindung $C_9H_{10}O_3$ (s. u.) (M., VAN Z.). Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 160—180° erhält man geringe Mengen 7-Oxy-hydrindon-(1) (M., VAN Z., *B.* **57**, 201, 618).

Verbindung $C_9H_{10}O_3$ [vielleicht 2.ω(oder 4.ω)-Dioxy-propiophenon $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$]. *B.* Neben überwiegenden Mengen β-Chlor-propionsäure-phenylester beim Behandeln von Phenol und β-Chlor-propionylchlorid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (F. MAYER, VAN ZÜTPHEN, *B.* **57**, 201). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von β-Chlor-propionsäurephenylester mit Aluminiumchlorid auf 100° (M., VAN Z.). — Krystalle (aus Methanol). F: 141—142°.

Buttersäurephenylester, Phenylbutyrat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 154). *B.* Durch Eintragen gleicher Teile Buttersäure und Phenol in Butyrylschwefelsäure bei 0° und mehrtägiges Aufbewahren in der Kälte (VAN PESKI, *R.* **40**, 744). Beim Erhitzen von 4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyl-butyrophenon mit Phenol und Camphersulfonsäure auf 180°, neben Methylthymyläther (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 96). — Kp: 227° (VAN P.); Kp_{760}: 225° (R., SCH.).

α-Brom-isovaleriansäure-phenylester $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$ (H 154). *B.* Aus 1 Tl. Phenol und 2 Tln. α-Brom-isovalerylbromid anfangs bei 80°, zuletzt bei 160° (SKRAUP, BENG, *B.* **60**, 947). — Kp_{16}: 149—150° (SKR., B.); Kp_{12}: 144° (SKR., *B.* **61**, 1666). D^{19}: 1,313 (SKR.). — Liefert beim Kochen mit Pyridinbasen (Kp 115—150°) β.β-Dimethyl-acrylsäurephenylester (SKR., B.).

Palmitinsäurephenylester, Phenylpalmitat $C_{22}H_{36}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$ (H 155). Krystalle (aus Alkohol). F: 46° (VORLÄNDER, SELKE, *Ph. Ch.* **129**, 456). Optisches Verhalten dünner Schichten auf Glasplatten: V., S. — Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 290—315° Tridecan, Phenol und andere Produkte (SKRAUP, NIETEN, *B.* **57**, 1308).

Margarinsäure-phenylester $C_{23}H_{38}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{15}\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Margarinsäurechlorid mit Phenol (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* **462**, 153). — Krystalle (aus Methanol). F: 37°. Kp_{11}: 240—250° (Zers.). — Liefert bei längerem Erhitzen im Rohr auf 328° Margarinsäure, Phenol und Tetradecan.

Stearinsäurephenylester, Phenylstearat $C_{24}H_{40}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$ (H 155). Krystalle (aus Alkohol). F: 52° (VORLÄNDER, SELKE, *Ph. Ch.* **129**, 456). Optisches Verhalten dünner Schichten auf Glasplatten: V., S. — Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 280—315° Pentadecan, Phenol, Ameisensäure, Stearinsäure, Acetylen und Kohlenoxyd (SKRAUP, NIETEN, *B.* **57**, 1307). Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck entstehen Phenol, Kohlenoxyd, Wasserstoff (?) und kohlige Produkte (SK., N., *B.* **57**, 1298).

Behensäurephenylester $C_{28}H_{48}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{20}\cdot CH_3$. *B.* Aus Behensäurechlorid und Phenol auf dem Wasserbad (BRIGL, FUCHS, *H.* **119**, 307). — Nadeln (aus Essigester). F: 66°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol Dokosanol-(1).

Trikosan-carbonsäure-(1)-phenylester $C_{30}H_{52}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{22}\cdot CH_3$. *B.* Aus Trikosan-carbonsäure-(1)-chlorid und Phenol auf dem Wasserbad (BRIGL, FUCHS, *H.* **119**, 300, 308). — Nadeln (aus Essigester). F: 70,5°. Ziemlich leicht löslich in organische

Lösungsmitteln in der Wärme. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in der Wärme Tetrakosanol-(1).

Cerotinsäurephenylester $C_{32}H_{56}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_{25}H_{51}$ oder $C_{33}H_{58}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_{26}H_{53}$. *B.* Beim Erwärmen von Cerotinsäurechlorid mit Phenol in Pyridin auf 60° (GRASSOW, *Bio. Z.* **148**, 67). — Blättchen (aus Aceton). F: 59°. Leicht löslich in heißem Chloroform, Alkohol, Äther und Essigester.

Acrylsäurephenylester, Phenylacrylat $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus β-Chlor-propionsäurephenylester beim Kochen mit trocknem Pyridin (SKRAUP, NIETEN, *B.* **57**, 1303). — Kp: 202—203°. Kp_{20}: 105°. — Liefert beim Erhitzen auf 300—320° im Rohr Acetylen, Kohlenoxyd und Phenol (SKR., N., *B.* **57**, 1308).

β.β-Dimethyl-acrylsäure-phenylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäurephenylester bei 4-stdg. Kochen mit Pyridinbasen (Kp: 115—150°) (SKRAUP, BENG, *B.* **60**, 947). — Kp_{11}: 127°. — Liefert beim Erhitzen in Gegenwart von wenig α-Brom-isovaleriansäurephenylester auf 220—230° (SKR., B.; SKR., *B.* **61**, 1665: v. AUWERS, *B.* **61**, 417; v. AU., MAUSS, *B.* **61**, 2546) oder beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 140—160° (SKR., B.) 2.2-Dimethyl-chromanon. Erhitzt man mit Aluminiumchlorid auf 130—140°, so entsteht 7-Oxy-3.3-dimethyl-hydrindon-(1) (v. AU.).

Ölsäurephenylester, Phenyloleat $C_{24}H_{38}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ (E I 87). *B.* Beim Erhitzen von Ölsäurechlorid mit Phenol auf 160° (SKRAUP, BENG, *B.* **60**, 950). — Kp_{12}: 256—257°. — Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 290—300° Phenol und andere Produkte.

Elaidinsäurephenylester, Phenylelaidat $C_{24}H_{38}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus Elaidinsäurechlorid und Phenol bei 160° (SKRAUP, BENG, *B.* **60**, 950). — F: 22°. Kp_{12}: 256—257°.

Brassidinsäurephenylester, Phenylbrassidat $C_{28}H_{46}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus Brassidinsäurechlorid und Phenol bei 160° (SKRAUP, BENG, *B.* **60**, 950). — Krystalle (aus Eisessig). F: 44°. Kp_{12}: 285°.

Erucasäurephenylester, Phenylerucat $C_{28}H_{46}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Erucasäure mit Phosphortrichlorid auf 90° und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Phenol bei 160° (SKRAUP, BENG, *B.* **60**, 950). — Wurde nicht ganz rein erhalten. F: ca. 18°. Kp_{12}: ca. 285°. — Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 290° bis 300° Phenol und ein bei ca. 21° erstarrendes Produkt.

Oxalsäurediphenylester, Diphenyloxalat $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 155; E I 87). *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Oxalsäure und Phenol in Pyridin mit Phosphoroxychlorid in der Kälte (FEIGL, KOBILIANSKY, *B.* **58**, 1486). Bei der Einw. von Oxalylchlorid auf Phenol in Gegenwart von Natrium in Äther (MIKŠIĆ, PINTEROVIĆ, *J. pr.* [2] **119**, 233). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134° (unkorr.) (M., P.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser (M., P.). — Verbindung mit Phenol $C_{14}H_{10}O_4 + 2C_6H_6O$. *B.* Aus Diphenyloxalat und Phenol in siedendem Tetrachlorkohlenstoff (F., K.). F: 106°. Wird durch Wasser zersetzt.

Oxalsäure-phenylester-chlorid $C_8H_5O_3Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot COCl$. *B.* Aus Phenol und Oxalylchlorid in Äther (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* **54**, 1215; vgl. ST., *B.* **47** [1914], 1131). — F: 57°. Kp_{12}: 97°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff Salicylsäure und 2-Oxy-benzoylameisensäure.

Bis-[β-chlor-äthyl]-malonsäure-diphenylester $C_{19}H_{18}O_4Cl_2 = (C_6H_5 \cdot O \cdot CO)_2C(CH_2 \cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Destillieren von Bis-[β-phenoxy-äthyl]-malonsäure-dichlorid mit Eisen(III)-chlorid im Vakuum (LEUCHS, REINHART, *B.* **57**, 1214). — Tafeln (aus Eisessig). F: 113—114°. Leicht löslich in heißem Ligroin, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure.

Äthyl-phenyl-carbonat $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 157). Bei der Nitrierung mit Acetylnitrat, mit Benzoylnitrat in Chloroform oder mit Kaliumnitrat und Schwefelsäure und folgenden Verseifung mit Natronlauge oder Salzsäure erhält man in der Hauptsache 4-Nitro-phenol neben wenig 2-Nitro-phenol (GEBAUER-FÜLNEGG, SMITH-REESE, *M.* **50**, 233).

Kohlensäurediphenylester, Diphenylcarbonat $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 158; E I 88). *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol Phenol mit etwa 1 Mol Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Zinkchlorid und Zinkoxyd auf 120° (GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* **47**, 201). —

F: 79,5° (korr.) (SUGDEN, REED, WILKINS, *Soc.* **127**, 1536). E: 78,6°; Kp: 312° (HOEFLAKE, *R.* **40**, 516). D_4^{87}: 1,1215; D_4^{101}: 1,0997; D_4^{145}: 1,0690 (S., R., W.). Oberflächenspannung zwischen 101° (34,28 dyn/cm) und 139° (30,41 dyn/cm): S., R., W. Parachor: S., R., W.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2119. Ultrarot-Absorptionsspektrum zwischen 1 und 12 μ bei 50°: BELL, *Am. Soc.* **50**, 2945. Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2005. — Diphenylcarbonat liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,495) bei ca. —8° etwa 80% Bis-[4-nitro-phenyl]-carbonat, etwa 20% [2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-carbonat und Spuren von Bis-[2-nitro-phenyl]-carbonat (HOEFLAKE, *R.* **40**, 510. 513). Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man Phenylacetat (TURNER, SHEPPARD, *Soc.* **127**, 546). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid Phenol, Triphenylcarbinol und Benzoesäure-phenylester (GILMAN, VERNON, *Am. Soc.* **48**, 1065). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumjodid entstehen geringe Mengen einer bei 27° schmelzenden Verbindung (G., V.).

[β-Diäthylamino-äthyl]-phenyl-carbonat $C_{13}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. Physiologische Wirkung: FROMHERZ, *Ar. Pth.* **93**, 40; *C.* **1922** III, 573.

Chlorameisensäurephenylester, Phenylchlorformiat $C_7H_5O_2Cl = C_6H_5\cdot O\cdot COCl$ (H 159; E I 88). *B.* Beim Erwärmen von Natriumphenolat mit 2 Mol Phosgen in Toluol (v. AUWERS, SCHAICH, *B.* **54**, 1769) oder beim Einleiten von Phosgen in eine 10%ige Natriumphenolat-Lösung bei etwa 30° (HOEFLAKE, *R.* **40**, 517). — Öl. Kp_{12}: 83—84°; n_D^{15}: 1,518 (H.). Leicht löslich in Petroläther (H.). — Wird beim Aufbewahren auch im zugeschmolzenen Gefäß nach einigen Tagen rotviolett (v. AU., SCH.).

Carbamidsäurephenylester, Phenylcarbamat, „Phenylurethan" $C_7H_7O_2N = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$ (H 159; E I 88). *B.* Beim Leiten von Cyansäure-Dampf in Phenol (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 168). — F: 143°. Leicht löslich in Petroläther, Benzol und Methanol. — Zerfällt beim Erhitzen auf 200° in Phenol und Cyansäure.

Allophansäure-phenylester, Phenylallophanat $C_8H_8O_3N_2 = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 160; E I 89). Konnte nach der Vorschrift von TUTTLE (*J.* **1857**, 451) durch Einleiten von Cyansäure-Dampf in Phenol nicht wieder erhalten werden (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 168). Aus Phenol und überschüssigem Carbamidsäurechlorid (A.). — Nadeln. Schmilzt bei 178° zu einer trüben Flüssigkeit. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Benzol, leicht löslich in Methanol.

Carbhydroxamsäure-phenylester $C_7H_7O_3N = C_6H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus Chlorameisensäurephenylester und Hydroxylamin in Gegenwart von Kaliumcarbonat (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* **47**, 2607). — F: 102,5°.

Thiokohlensäure-O.O-diphenylester, Diphenylthiocarbonat $C_{13}H_{10}O_2S = (C_6H_5\cdot O)_2CS$ (H 160; E I 89). *B.* Zur Bildung aus Phenol und Thiophosgen in verd. Natronlauge (H 160) vgl. AUTENRIETH, HEFNER, *B.* **58**, 2153. — Blättchen (aus Alkohol). F: 106°.

Phenoxyessigsäure, O-Phenyl-glykolsäure $C_8H_8O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 161; E I 89). *B.* Zur Bildung aus Chloressigsäure und Phenol in alkal. Lösung vgl. MAMELI, GAMBETTA, RIMINI, *G.* **50** I, 170; M., *G.* **56**, 762; VAN ALPHEN, *R.* **46**, 148. — F: 100—101° (M.). Adsorption aus wäßr. Lösung an Viscose: BRASS, FREI, *Koll.-Z.* **45**, 251; *C.* **1928** II, 1037. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7{,}54\times10^{-4}$ (berechnet aus der elektrischen Leitfähigkeit wäßr. Lösungen) (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 294).

Liefert beim Kochen mit Jod und Jodsäure in Chloroform 4-Jod-phenoxyessigsäure; bei Durchführung dieser Reaktion in Alkohol entsteht in der Hauptsache 4-Jod-phenoxyessigsäureäthylester (MAMELI, GAMBETTA, RIMINI, *G.* **50** I, 173, 176). Beim Erhitzen mit Selendioxyd erhält man Bis-[x-carboxymethoxy-phenyl]-selenoxyd (Syst. Nr. 555a) (TAKAMATSU, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, Nr. 5, S. 91; *C.* **1928** II, 649). — Physiologische Wirkung: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 616. — Überführung in Kunstharze durch Kondensation mit Formaldehyd: Höchster Farbw., D. R. P. 364040; 371147, 386733, 422910; *C.* **1923** II, 921; IV, 601; **1924** I, 2744; **1926** I, 2254; *Frdl.* **14**, 1163, 1170, 1171, **15**, 1250.

Ammoniumsalz $NH_4C_8H_7O_3$. Ist auch an feuchter Luft beständig (McMASTER, PRATTE, *Am. Soc.* **45**, 3000). Bei 20° lösen 100 g Wasser 13,03 g, 100 g Methanol 3,97 g, 100 g Alkohol 0,44 g. — Silbersalz. Bei 25° lösen sich in 1 l Wasser 0,015 Mol, in 1 l Alkohol 0,00036 Mol (LARSSON, *Svensk kem. Tidskr.* **39**, 127; *C.* **1927** II, 1231). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. bei diesem, Syst. Nr. 4013.

Phenoxyessigsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 162; E I 89). $D^{17,5}$: 1,104 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 14; D_4^{55}: 1,071 (McBAIN, HARVEY, SMITH, *J. phys. Chem.* **30**, 314). Viscosität bei 55°: 0,0262 g/cmsec (McB., H., SM.); Viscosität bei 20°: V., W. — Liefert beim Erwärmen mit Bromessigsäureäthylester und Zinkspänen in Benzol geringe Mengen γ-Phenoxy-acetessigsäureäthylester und andere Produkte (PFEIFFER, WILLEMS, *B.* **62**, 1244). Beim Behandeln mit Diacetonitril in Gegenwart von Kaliumäthylat

entstehen beide Formen des β-Phenoxyacetamino-crotonsäurenitrils (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90** [1914], 15; BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3420). Phenoxyessigsäure-äthylester kondensiert sich mit der Natriumverbindung des β-Amino-crotonsäureäthylesters in siedendem Äther unter Bildung von β-Phenoxyacetamino-crotonsäureäthylester (B., Ho., *B.* **55**, 3428).

Phenoxyessigsäure-chlorid, Phenoxyacetylchlorid $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$ (H 162; E I 89). *B.* Zur Bildung durch Erwärmen von Phenoxyessigsäure mit Thionylchlorid vgl. ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **56**, 1483; MAMELI, *G.* **56**, 763. — Kp: 225—226° (M.); Kp_{23}: 142° (R., Z.). — Liefert beim Behandeln mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und geschwefeltem Chinolin in Xylol bei 133° Phenoxyacetaldehyd (R., Z.). Bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff entsteht Cumaranon (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1535); entgegen den Angaben von STOERMER, ATENSTÄDT (*B.* **35** [1902], 3562) konnten HIGGINBOTHAM, STEPHEN beim Behandeln von Phenoxyessigsäurechlorid mit Aluminiumchlorid in Benzol kein ω-Phenoxy-acetophenon isolieren. Bei der Kondensation mit β-Amino-crotonsäureäthylester in Gegenwart von Pyridin in Äther erhält man β-Amino-α-phenoxyacetyl-crotonsäureäthylester (BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3428); bei der Umsetzung mit Diacetonitril bei Gegenwart von Pyridin in Äther entsteht β-Amino-α-phenoxyacetyl-crotonsäurenitril (B., H., *B.* **55**, 3419).

β-Phenoxyacetimino-buttersäureäthylester bzw. **β-Phenoxyacetamino-crotonsäureäthylester** $C_{14}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen der Natriumverbindung des β-Amino-crotonsäureäthylesters mit Phenoxyessigsäure-äthylester in Äther (BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3428). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Natronlauge unter Bildung von Phenoxyessigsäure zersetzt.

β-Phenoxyacetimino-butyronitril bzw. **β-Phenoxyacetamino-crotonsäurenitril** $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ bzw. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CN$ (E I 90). Beide Formen zersetzen sich beim Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbad unter Bildung von Phenoxyessigsäure (BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3420). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Essigsäure erhält man Phenoxyessigsäure-phenylhydrazid.

Phenoxyessigsäure-nitril, Phenoxyacetonitril $C_8H_7ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 162). *B.* Zur Bildung aus Phenoxyessigsäureamid und Phosphorpentoxyd vgl. POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 655. — Kp_{745}: 235°; Kp_{30}: 132°. — Wird bei längerem Erhitzen nur wenig zersetzt.

α-Phenoxy-propionsäure, O-Phenyl-milchsäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form (H **6**, 163) mit Yohimbinhydrochlorid (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] **31**, 989). — Nadeln (aus Wasser). F: 87°. $[\alpha]_D^{18}$: +39,3° (Alkohol; c = 1,2).

c) Linksdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Yohimbinhydrochlorid (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] **31**, 989, 992). — F: 87°.

β-Phenoxy-propionsäure, O-Phenyl-hydracrylsäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 163). *B.* Beim Kochen von Phenol mit β-Chlor-propionsäure in Kalilauge (ARNDT, KÄLLNER, *B.* **57**, 204). Bei der Oxydation von γ-Phenoxy-propylalkohol mit Permanganat in Magnesiumsulfat-Lösung bei 15—20° (POWELL, *Am. Soc.* **45**, 2711). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Ligroin). F: 98° (P.), 97—98° (A., K.). — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit überschüssigem Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Benzol (A., KÄ.), beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Benzol (P.; KROLLPFEIFFER, SCHULTZE, *B.* **57**, 207) sowie beim Destillieren über Phosphorpentoxyd (KR., SCH.) Chromanon. Bei kurzem Erwärmen mit einem geringen Überschuß von Thionylchlorid entsteht das nicht näher beschriebene Chlorid; beim Erhitzen mit überschüssigem Thionylchlorid auf 100° erhält man Chromanon und ein Öl vom Kp_{60}: 237° (P.).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Phenoxy-propionsäure und alkoh. Salzsäure (POWELL, *Am. Soc.* **45**, 2710). — Öl von anhaftendem Geruch. Kp_{40}: 170°. Löslich in Äther.

Amid $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus β-Phenoxy-propionsäure durch aufeinanderfolgende Einw. von Thionylchlorid und konz. Ammoniak (POWELL, *Am. Soc.* **45**, 2710). — Nadeln (aus Wasser). F: 119°.

γ-Phenoxy-buttersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ (H 164). *B.* Aus γ-Phenoxy-butyronitril beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,19) (MARVEL, BIRKHIMER, *Am. Soc.* **51**, 261), oder, neben anderen Produkten, bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (PUTOCHIN, *B.* **55**, 2748). Bei der Säurehydrolyse von [β-Phenoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 652). — Kp_{18}: 192—197° (M., B.). — Liefert beim Erhitzen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure auf ca. 120° γ-Brom-buttersäure (M., B.).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von γ-Phenoxy-buttersäure mit alkoh. Salzsäure (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 652) oder von γ-Phenoxy-butyronitril mit alkoh. Schwefelsäure (P., A.; MARVEL, TANENBAUM, *Am. Soc.* **44**, 2647). — Kp_{25}: 170—173° (P., A.). D_{25}^{25}: 1,048; n_D^{25}: 1,491 (P., A.). — Liefert beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther 5-Phenoxy-2-methyl-penten-(2) und andere Produkte (P., A.).

γ.γ'-Diphenoxy-dibutyramid $C_{20}H_{25}O_4N = (C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CO)_2NH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von γ-Phenoxy-butyronitril mit Natrium und Alkohol (PUTOCHIN, *B.* **55**, 2747). — Plättchen (aus Alkohol). F: 162—163°.

γ-Phenoxy-butyronitril, γ-Phenoxy-propylcyanid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CN$ (H 164). *B.* Zur Bildung aus [γ-Brom-propyl]-phenyläther und Alkalicyanid vgl. MARVEL, TANENBAUM, *Am. Soc.* **44**, 2647; zur Bildung aus γ-Chlor-butyronitril und Natriumphenolat vgl. PUTOCHIN, *B.* **55**, 2747. — Krystalle. F: 41—42°; Kp_{22}: 162—166° (M., T.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 110—130° und 20 Atm. Druck in Tetralin oder Dekalin δ-Phenoxy-butylamin und Bis-[δ-phenoxy-butyl]-amin (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1993); in Cyclohexanol-Lösung bildet sich daneben auch [δ-Phenoxy-butyl]-cyclohexyl-amin (v. BR., BL., Z., *B.* **56**, 1994); hydriert man in isoamylalkoholischer Lösung und destilliert das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck, so erhält man δ-Phenoxy-butylamin, N-[δ-Phenoxy-butyl]-pyrrolidin und Phenol (v. BR., BL., Z., *B.* **57**, 187). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bilden sich δ-Phenoxy-butylamin, γ-Phenoxy-buttersäure und γ.γ'-Diphenoxy-dibutyramid (s. o.) (P.).

γ-Phenoxy-buttersäure-hydrazid $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters mit Hydrazinhydrat in Alkohol (MANSKE, *Am. Soc.* **51**, 1203). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81—82° (korr.).

γ-Phenoxy-buttersäure-azid $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5O \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf das Hydrazid unter Kühlung (MANSKE, *Am. Soc.* **51**, 1203). — Schmilzt bei Zimmertemperatur zu einer gelblichen Flüssigkeit.

α-Brom-γ-phenoxy-buttersäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_3Br = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von α-Brom-γ-phenoxy-buttersäure (H 164) mit Alkohol und Schwefelsäure (v. BRAUN, *B.* **56**, 2183). — Kp_{12}: 179—180°.

δ-Phenoxy-n-valeriansäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ (H 165). *B.* Beim Erhitzen von [γ-Phenoxy-propyl]-malonsäure auf 175° (CARTER, *Am. Soc.* **50**, 1968). — Krystalle (aus Petroläther). F: 55—56° (C.), 65—66° (MERCHANT, WICKERT, MARVEL, *Am. Soc.* **49**, 1829). Kp_4: 175° (ME., W., MA.). — Liefert beim Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure Phenol und δ-Brom-n-valeriansäure (ME., W., MA.).

ε-Phenoxy-n-capronsäure $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ (H 166). *B.* Beim Erhitzen von [δ-Phenoxy-butyl]-malonsäure auf ca. 225° (MARVEL, Mitarb., *Am. Soc.* **46**, 2841). — Krystalle (aus Petroläther). F: 69°. — Liefert beim Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure Phenol und ε-Brom-n-capronsäure.

α-Brom-ε-phenoxy-n-capronsäure $C_{12}H_{15}O_3Br = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [δ-Phenoxy-butyl]-brommalonsäure auf 150° (MARVEL, Mitarb., *Am. Soc.* **46**, 2842; vgl. MERCHANT, WICKERT, MA., *Am. Soc.* **49**, 1829). — Krystalle (aus Petroläther). F: 116—117° (MA., Mitarb.). — Eine von MARVEL, Mitarb. beim Kochen mit 45%iger Bromwasserstoffsäure erhaltene Substanz (F: 144—146°) ist nach MERCHANT, WICKERT, MARVEL kein Capronsäure-Derivat gewesen.

β-Phenoxy-crotonsäure $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2H$ (H 167). Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Benzol geringe Mengen 2-Methyl-chromon (RUHEMANN, *B.* **53**, 286).

1.5-Diphenoxy-pentan-carbonsäure-(3), Bis-[β-phenoxy-äthyl]-essigsäure, γ.γ'-Diphenoxy-diäthylessigsäure $C_{19}H_{20}O_4 = (C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$ (H 167). Gibt beim Kochen mit einem Gemisch aus 48%iger Bromwasserstoffsäure und rauchender Salzsäure und nachfolgenden Verestern mit Alkohol und Bromwasserstoff γ.γ'-Dibrom-diäthylessigsäure-äthylester (MILLS, BAINS, *Soc.* **127**, 2505).

Chlorid $C_{18}H_{19}O_3Cl = (C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Phosphorpentachlorid (LEUCHS, REINHART, *B.* **57**, 1214). — Nadeln (aus Petroläther). F: 82—83°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Amid $C_{18}H_{21}O_3N = (C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf das Chlorid in Benzol (LEUCHS, REINHART, *B.* 57, 1214). — Nadeln (aus Benzol). F: 134° bis 136°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Alkohol, schwer in Äther.

Phenoxymalonsäure-di-l-menthylester, O-Phenyl-tartronsäure-di-l-menthylester $C_{29}H_{44}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_{10}H_{19})_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenoxymalonsäurediäthylester (H 167) mit l-Menthol in Gegenwart von Natrium auf ca. 90° bei 15—30 mm

Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 121, 2054). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. $[\alpha]_D^{17}$: —55,5° (Alkohol; c = 0,6).

1-Phenoxy-propan-dicarbonsäure-(1.1), Äthylphenoxymalonsäure $C_{11}H_{12}O_5$ = $C_6H_5\cdot O\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit alkoh. Natronlauge (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* 6, 311). — Krystalle (aus Chloroform + Benzol). F: 106°. Sehr leicht löslich in Äther.

Äthylphenoxymalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot O\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Äthylbrommalonsäure-diäthylester mit Natriumphenolat-Lösung (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* 6, 311). — Kp_{12}: 170—180°.

3-Phenoxy-propan-dicarbonsäure-(1.1), [β-Phenoxy-äthyl]-malonsäure $C_{11}H_{12}O_5$ $= C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$ (H 168). Krystalle (aus Toluol). F: 134—136° (PEACOCK, THA, *Soc.* 1928, 2305).

[β-Phenoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester $C_{15}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (E I 90). *B.* Beim Kochen von Malonsäurediäthylester mit p-Toluolsulfonsäure-[β-phenoxy-äthylester] und Natrium in absol. Alkohol (PEACOCK, THA, *Soc.* 1928, 2305). — Liefert bei der Hydrolyse mit Säuren γ-Phenoxy-buttersäure (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* 42, 652).

4-Phenoxy-butan-dicarbonsäure-(1.1), [γ-Phenoxy-propyl]-malonsäure $C_{12}H_{14}O_5$ $= C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$ (H 168). *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit Natronlauge (CARTER, *Am. Soc.* 50, 1968). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt zwischen 72° und 78° unter geringer Zersetzung.

[γ-Phenoxy-propyl]-malonsäure-diäthylester $C_{16}H_{22}O_5 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 168). *B.* Aus Malonsäurediäthylester und [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther in Natriumäthylat-Lösung (MERCHANT, WICKERT, MARVEL, *Am. Soc.* 49, 1829; CARTER, *Am. Soc.* 50, 1968). — Kp_{26}: 228—235° (C.); Kp_4: 185—189° (M., W., M.). D_{25}^{25}: 1,0858; n_D^{25}: 1,488 (M., W., M.). — Liefert beim Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure δ-Brom-n-valeriansäure (M., W., M.).

1-Phenoxy-pentan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, Butylphenoxymalonsäure-diäthylester $C_{17}H_{24}O_5 = C_6H_5\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butylbrommalonsäure-diäthylester und Phenol in Natriumäthylat-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (DOX, YODER, *Am. Soc.* 44, 1579). — Zähes Öl. Kp_8: 170—173°. D_{25}^{25}: 1,063.

5-Phenoxy-pentan-dicarbonsäure-(1.1), [δ-Phenoxy-butyl]-malonsäure $C_{13}H_{16}O_5$ $= C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_4\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit 20%iger Natronlauge (MARVEL, Mitarb., *Am. Soc.* 46, 2841). — Krystalle (aus Wasser). F: 152° (geringe Zersetzung). — Liefert beim Erhitzen auf ca. 225° ε-Phenoxy-n-capronsäure.

[δ-Phenoxy-butyl]-malonsäurediäthylester $C_{17}H_{24}O_5 = C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_4\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus [δ-Brom-butyl]-phenyl-äther und Malonsäurediäthylester in siedender Natriumäthylat-Lösung (MARVEL, Mitarb., *Am. Soc.* 46, 2840). — Kp_{20}: 224—228°; D_4^{20}: 1,081; n_D^{20}: 1,4879 (MA., Mitarb.). — Liefert beim Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure ε-Brom-n-capronsäure (MERCHANT, WICKERT, MA., *Am. Soc.* 49, 1831).

1-Brom-5-phenoxy-pentan-dicarbonsäure-(1.1), [δ-Phenoxy-butyl]-brommalonsäure $C_{13}H_{15}O_5Br = C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_4\cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Aus [δ-Phenoxy-butyl]-malonsäure und Brom in Äther (MARVEL, Mitarb., *Am. Soc.* 46, 2842). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 108—113° (unter geringer Zersetzung). — Liefert beim Erhitzen auf 150° α-Brom-ε-phenoxy-n-capronsäure.

β-Oxy-γ-phenoxy-β-cyan-buttersäure-äthylester, γ-Phenoxy-acetessigsäure-äthylester-cyanhydrin $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von γ-Phenoxy-acetessigsäure-äthylester mit überschüssiger Blausäure und wenig Kaliumcyanid in Äther unter Kühlung (PFEIFFER, WILLEMS, *B.* 62, 1244). — Bräunliches Öl.

1.5-Diphenoxy-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Bis-[β-phenoxy-äthyl]-malonsäure $C_{19}H_{20}O_6 = (C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$ (H 169). Tafeln (aus Äther). F: 151—152° (Zers.). (LEUCHS, REINHART, *B.* 57, 1213). Sehr schwer löslich in heißem Ligroin. Löslich in Natriumacetat-Lösung; die Lösung scheidet beim Erkalten Nadeln eines Natriumsalzes ab.

Diäthylester $C_{23}H_{28}O_6 = (C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (E I 90). Dickes Öl. Kp_{12}: 264° (LEUCHS, REINHART, *B.* 57, 1213).

Dichlorid $C_{19}H_{18}O_4Cl_2 = (C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(COCl)_2$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von Bis-[β-phenoxy-äthyl]-malonsäure mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (LEUCHS, REINHART, *B.* 57, 1213). — Blättchen (aus Petroläther oder Alkohol), Krystalle (aus Ligroin). F: 90°; gelegentlich wurden auch andere Schmelzpunkte (zwischen 85° und 93°) beobachtet. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Petroläther und Ligroin; leicht löslich in den meisten

anderen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Destillieren mit Eisen(III)-chlorid im Vakuum Bis-[β-chlor-äthyl]-malonsäure-diphenylester und geringe Mengen der Verbindung nebenstehender Formel (Syst. Nr. 2768).

Diamid $C_{19}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf das Dichlorid in Äther (LEUCHS, REINHART, *B.* 57, 1214). — Blättchen. F: 158—159°. Schwer löslich in Äther, leichter in Benzol und Chloroform.

Diphenoxyessigsäure, Glyoxylsäure-diphenylacetal $C_{14}H_{12}O_4 = (C_6H_5 \cdot O)_2CH \cdot CO_2H$ (H 170). *B.* Durch Umsetzung von Dichloressigsäure mit Phenol und warmer 30%iger Natronlauge (VAN ALPHEN, *R.* 46, 148) oder mit Natriumphenolat in siedender Natriumäthylat-Lösung (SCHEIBLER, BAUMANN, *B.* 62, 2060, 2062). — Nadeln (aus Petroläther oder Chloroform + Ligroin). F: 91° (VAN A.; SCH., B.). — Verändert sich nicht bei halbstündigem Erhitzen auf 160° mit oder ohne Zinkchlorid (VAN A.); nach SCHEIBLER, BAUMANN wird beim Erhitzen im Hochvakuum auf etwa 100° Phenol abgespalten.

Äthylester $C_{16}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot O)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 170). *B.* Durch Kochen von Diphenoxyessigsäure mit alkoh. Schwefelsäure (SCHEIBLER, BAUMANN, *B.* 62, 2060). Aus Diphenoxyketen-diäthylacetal bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure (SCH., B., *B.* 62, 2061). — $Kp_{0,8}$: 166—168°. — Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat in Äther und folgenden Zersetzung mit Eis oder aufeinanderfolgenden Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosphoroxychlorid, Chlorwasserstoff und Natriumäthylat Diphenoxyketen-diäthylacetal (S. 152).

Chlorid, Diphenoxyacetylchlorid $C_{14}H_{11}O_3Cl = (C_6H_5 \cdot O)_2CH \cdot COCl$. *B.* Aus Diphenoxyessigsäure beim Kochen mit Thionylchlorid (SCHEIBLER, BAUMANN, *B.* 62, 2062). — $Kp_{0,7}$: 148—150°. Löslich in Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform Bis-[4(?)-brom-phenoxy]-bromacetylbromid.

Diphenoxymalonsäure, Mesoxalsäure-diphenylacetal $C_{15}H_{12}O_6 = (C_6H_5 \cdot O)_2C(CO_2H)_2$ (H 170). *B.* Beim Verseifen des Dimethylesters mit alkoh. Natronlauge (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* 6, 313). — Krystalle (aus Äther). F: 173°.

Dimethylester $C_{17}H_{16}O_6 = (C_6H_5 \cdot O)_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dibrommalonsäure-dimethylester und Natriumphenolat in Methanol, zuletzt bei Siedetemperatur (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* 6, 313). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 86°.

Diäthylester $C_{19}H_{20}O_6 = (C_6H_5 \cdot O)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 170; E I 90). *B.* Zur Bildung aus Dibrommalonsäurediäthylester und Natriumphenolat in Alkohol vgl. DOX, THOMAS, *Am. Soc.* 45, 1814. — Siedet unter 6 mm Druck bei 195—204°.

γ-Phenoxy-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bromessigsäureäthylester und Phenoxyessigsäure-äthylester in Gegenwart von Zink, zuletzt auf dem Wasserbad (SOMMELET, *Bl.* [4] 29, 565; PFEIFFER, WILLEMS, *B.* 62, 1244). — Bräunliches Öl. — $Cu(C_{12}H_{13}O_4)_2$. Hellgrüne Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 155,5° bis 156° (unter Bräunung) (PF., W.), 162—163° (S.).

4-Nitro-phenylhydrazon $C_{18}H_{19}O_5N_3$. F: 136—137° (PFEIFFER, WILLEMS, *B.* 62, 1244).

β-Imino-α-phenoxyacetyl-buttersäure-äthylester bzw. β-Amino-α-phenoxyacetyl-crotonsäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3){:}NH$ bzw. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5){:}C(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus β-Amino-crotonsäureäthylester und Phenoxyacetylchlorid in Gegenwart von Pyridin unter Kühlung (BENARY, HOSENFELD, *B.* 55, 3428). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge oder Natronlauge oder verd. Schwefelsäure Phenoxyessigsäure. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Essigsäure auf dem Wasserbade erhält man 1-Phenyl-5-methyl-3-phenoxymethyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester.

β-Oxo-α-phenoxyacetyl-butyronitril, α-Phenoxyacetyl-α-cyan-aceton bzw. β-Oxy-α-phenoxyacetyl-crotonsäure-nitril $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CN){:}C(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus β-Amino-α-phenoxyacetyl-crotonsäurenitril beim Behandeln mit verd. Natronlauge (BENARY, HOSENFELD, *B.* 55, 3419). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Petroläther, mäßig in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-methyl-5-phenoxymethyl-4-cyan-pyrazol. — Gibt mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol eine tiefrote Färbung. — Kupfersalz. Grün.

β-Imino-α-phenoxyacetyl-butyronitril bzw. **β-Amino-α-phenoxyacetyl-crotonsäure-nitril** $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot C(CH_3):NH$ bzw. $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CN):C(CH_3)\cdot NH_2$, Phenoxyacetyl-diacetonitril. *B.* Aus Diacetonitril und Phenoxyacetylchlorid in Gegenwart von Pyridin in kaltem Äther (BENARY, HOSENFELD, *B.* 55, 3419). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit verd. Natronlauge β-Oxy-α-phenoxyacetyl-crotonsäurenitril (S. 161). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erhält man 1-Phenyl-3-methyl-5-phenoxymethyl-4-cyan-pyrazol.

Phenoxyacetylmalonsäure-dimethylester $C_{13}H_{14}O_6$ = $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$ (E I 91). *B.* Zur Bildung nach GABRIEL (*B.* 46, 1346) vgl. PFEIFFER, WILLEMS, *B.* 62, 1245. — Blättchen (aus Äther). F: 51,5—52,5°. — Gibt eine intensive Eisenchlorid-Reaktion. — $Cu(C_{13}H_{13}O_6)_2$. Grüne Nadeln (aus Benzol). F: 154,5°.

d) *Kuppelungsprodukte aus Phenol und Oxyaminen, Aminocarbonsäuren usw.*

[γ-Amino-propyl]-phenyl-äther, **γ-Phenoxy-propylamin** $C_9H_{13}ON$ = $C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot NH_2$ (H 172). *B.* Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf N-[γ-Phenoxy-propyl]-phthalimid (MANSKE, *Am. Soc.* 51, 1203). — Hydrochlorid. F: 168°.

[γ-Diäthylamino-propyl]-phenyl-äther, **Diäthyl-[γ-phenoxy-propyl]-amin** $C_{13}H_{21}ON$ = $C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Diäthylamin mit γ-Phenoxy-propylbromid (MARVEL, ZARTMAN, BLUTHARDT, *Am. Soc.* 49, 2300). — Kp_{20}: 147—150°. D_4^{20}: 0,9425. n_D^{20}: 1,4987. Löslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit 40%iger Bromwasserstoffsäure Diäthyl-[γ-brom-propyl]-amin. — $C_{13}H_{21}ON+HCl$. F: 98—102° (geringe Zersetzung).

Diäthyl-bis-[γ-phenoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{22}H_{33}O_3N$ = $(C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_3)_2N(C_2H_5)_2\cdot OH$. — Bromid $C_{22}H_{32}O_2N\cdot Br$. *B.* Entsteht zuweilen neben Diäthyl-[γ-phenoxy-propyl]-amin beim Kochen von Diäthylamin mit γ-Phenoxy-propylbromid (MARVEL, ZARTMAN, BLUTHARDT, *Am. Soc.* 49, 2301). Nadeln (aus Wasser). F: 77,5—79°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser.

N.N'-Bis-[γ-phenoxy-propyl]-harnstoff $C_{19}H_{24}O_3N_2$ = $(C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot NH)_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Phenoxy-buttersäureazid mit verd. Essigsäure (MANSKE, *Am. Soc.* 51, 1203). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150° (korr.). Sehr schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 225° N-[γ-Phenoxy-propyl]-phthalimid.

1-Amino-4-[γ-phenoxy-propylamino]-butan, **N-[γ-Phenoxy-propyl]-tetramethylendiamin** $C_{13}H_{22}ON_2$ = $C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot NH_2$. *B.* Das Dihydrobromid entsteht neben dem Dihydrobromid des 1.4-Bis-[γ-phenoxy-propylamino]-butans bei mehrstündigem Kochen von Tetramethylendiamin mit überschüssigem γ-Phenoxy-propylbromid in absol. Alkohol (DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING, *Biochem. J.* 20, 1091; 21, 101). — Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,7) im Rohr auf 100° erhält man 1-Amino-4-[γ-brom-propylamino]-butan (D., R., St., *Biochem. J.* 21, 101). — $C_{13}H_{22}ON_2+2HBr$. Tafeln (aus Alkohol). F: 271—273° (D., R., St., *Biochem. J.* 21, 101).

1.4-Bis-[γ-phenoxy-propylamino]-butan, **N.N'-Bis-[γ-phenoxy-propyl]-tetramethylendiamin** $C_{22}H_{32}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_5$. Bildung des Dihydrobromids s. im vorangehenden Artikel. — Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,7) im Rohr auf 100° erhält man 1.4-Bis-[γ-brom-propylamino]-butan (DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING, *Biochem. J.* 20, 1091). — $C_{22}H_{32}O_2N_2+2HBr$. Tafeln (aus Wasser). F: 292°. — Pikrat. F: 178—180°.

[δ-Amino-butyl]-phenyl-äther, **δ-Phenoxy-butylamin** $C_{10}H_{15}ON$ = $C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_4\cdot NH_2$ (H 173). *B.* Zur Bildung durch Reduktion von γ-Phenoxy-butyronitril mit Natrium und Alkohol vgl. PUTOCHIN, *B.* 55, 2747; MARVEL, TANENBAUM, *Am. Soc.* 44, 2649. Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von γ-Phenoxy-butyronitril in Gegenwart von Nickel in Tetralin, Dekalin oder Cyclohexanol bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1993). — Kp_{17}: 146—148° (M., T.); Kp_{12}: 140° (v. BR., BL., Z.). — Hydrochlorid. F: 157,5° (korr.) (DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* 19, 846). — Pikrat. F: 159,5° (korr.) (D., TH.).

Trimethyl-[δ-phenoxy-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}O_2N$ = $C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (E I 92). — Jodid $C_{13}H_{22}ON\cdot I$. Blättchen. F: 168° (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* 42, 650).

[δ-Diäthylamino-butyl]-phenyl-äther, **Diäthyl-[δ-phenoxy-butyl]-amin** $C_{14}H_{23}ON$ = $C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Äthylbromid auf δ-Phenoxy-butylamin in verd. Natronlauge (MARVEL, ZARTMAN, BLUTHARDT, *Am. Soc.* 49, 2302). — Kp_{21}: 152—158°. D_4^{20}: 0,9424. n_D^{20}: 1,4975. — Liefert beim Kochen mit 40%iger Bromwasserstoffsäure Diäthyl-[δ-brom-butyl]-amin.

Bis-[δ-phenoxy-butyl]-amin, δ.δ'-Diphenoxy-dibutylamin $C_{20}H_{27}O_2N = (C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_4)_2NH$. *B.* Neben anderen Produkten beim Hydrieren von γ-Phenoxy-butyronitril in Gegenwart von Nickel in Tetralin, Dekalin oder Cyclohexanol bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1994). — Krystallmasse. F: 51—52°. Kp_{15}: 266°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° das Hydrobromid des Bis-[δ-brom-butyl]-amins. — $C_{20}H_{27}O_2N + HCl$. Blättchen. F: 165°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

N-Methansulfonyl-δ-phenoxy-butylamin $C_{11}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methansulfonsäurechlorid und überschüssigem δ-Phenoxy-butylamin in Benzol (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1273). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 79,5°. Löslich in 10%iger Natronlauge. — Wird beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

Bis-[δ-phenoxy-butyl]-nitrosamin $C_{20}H_{26}O_3N_2 = (C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_4)_2N \cdot NO$. Krystalle (aus Alkohol). F: 50° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1994).

1.5-Bis-[ε-phenoxy-n-amylamino]-pentan, N.N'-Bis-[ε-phenoxy-n-amyl]-pentamethylendiamin $C_{27}H_{42}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Das Dihydrobromid entsteht beim Kochen von Pentamethylendiamin mit [ε-Brom-n-amyl]-phenyl-äther in Alkohol (FÖLDI, *B.* **62**, 1704). — $C_{27}H_{42}O_2N_2 + 2HBr$. Schuppen (aus wäßr. Aceton). F: 275—276° (unkorr.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aceton. — Pikrat. F: 162—163° (unkorr.).

δ-Phenoxy-β-dimethylamino-butylalkohol $C_{12}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von γ-Phenoxy-α-dimethylamino-buttersäure-äthylester mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, *B.* **56**, 2183). — Kp_{14}: 186—187°. Unlöslich in Wasser.

Hydroxymethylat, Trimethyl-[1-oxy-4-phenoxy-butyl-(2)]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid, [β-Phenoxy-äthyl]-cholinjodid $C_{13}H_{22}O_2NI$. F: 117° (v. BRAUN, *B.* **56**, 2183). Leicht löslich in heißem Alkohol. Liefert bei der Umsetzung mit Silberoxyd und Destillation des Reaktionsprodukts im Vakuum Trimethylamin, unreines [β-Phenoxy-äthyl]-äthylenoxyd und andere Produkte.

γ-Phenoxy-α-dimethylamino-buttersäure-äthylester $C_{14}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von α-Brom-γ-phenoxy-buttersäure-äthylester mit Dimethylamin in Benzol auf 100° (v. BRAUN, *B.* **56**, 2183). — Kp_{13}: 174°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol δ-Phenoxy-β-dimethylamino-butylalkohol.

[BAUMANN]

e) Kuppelungsprodukte aus Phenol und anorganischen Komponenten.

Äthansulfonsäurephenylester $C_8H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ (H 176). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther Äthylphenylsulfon, Phenol und geringe Mengen Diphenyl (GILMAN, ROBINSON, *Bl.* [4] **45**, 639).

Schwefligsäurediphenylester, Diphenylsulfit $C_{12}H_{10}O_3S = (C_6H_5 \cdot O)_2SO$ (E I 93). Liefert bei der Einw. auf Phenylmagnesiumbromid in Äther Diphenylsulfoxyd und Phenol, bei der Einw. auf Benzylmagnesiumchlorid in Äther Dibenzylsulfoxyd und Phenol (GILMAN, ROBINSON, BEABER, *Am. Soc.* **48**, 2717).

Methandisulfonsäure-diphenylester, Diphenylmethionat, Methionol $C_{13}H_{12}O_6S_2 = (C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2)_2CH_2$ (E I 93). *B.* Aus Methionsäuredichlorid und Phenol in Gegenwart von Pyridin in kaltem Benzol (RASCHIG, PRAHL, *B.* **61**, 180). — Beim Eintragen in absol. Salpetersäure bei —10° entsteht Methandisulfonsäure-bis-[4-nitro-phenylester] (BACKER, *R.* **47**, 949).

Propan-disulfonsäure-(2.2)-diphenylester, ms-Dimethylmethionol $C_{15}H_{16}O_6S_2 = (C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2)_2C(CH_3)_2$ (E I 94). *B.* Zur Bildung durch Methylierung von Methionol vgl. SCHROETER, *B.* **59**, 2342; **61**, 1621; RASCHIG, PRAHL, *B.* **61**, 180. Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem reinem Bariumhydroxyd und 50%igem Alkohol das Bariumsalz der β-Oxy-propan-β-sulfonsäure (E II 1, 716) (SCH., *B.* **59**, 2342; **61**, 1621; vgl. R., P., *B.* **61**, 181); beim Erhitzen mit 1 Mol Bariumhydroxyd in wäßr. Alkohol auf 210—220° erhält man daneben geringe Mengen dimethylmethionsaures Barium (SCH., *B.* **61**, 1623). Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 150—160° β-Methoxy-propan-β-sulfonsäure (E II 1, 716) (R., P., *A.* **448**, 281; *B.* **61**, 179; vgl. SCH., *A.* **418** [1919], 248).

Schwefelsäuremonophenylester, Monophenylsulfat, Phenylschwefelsäure $C_6H_6O_4S = C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3H$ (H 176; E I 94). *B.* Durch Eintragen von Anhydropyridin-schwefelsäure in geschmolzenes Phenol und kurzes Erwärmen auf 50° (BAUMGARTEN, *B.* **59**, 1982); zur Bildung aus Phenol und Chlorsulfonsäure nach CZAPEK (*M.* **35**, 639) vgl.

NEUBERG, SIMON, *Bio. Z.* **156**, 368. — *Darst.* Man trägt $1^1/_2$ Mol Kaliumpyrosulfat bei Wasserbadtemperatur unter Rühren in ein Gemisch aus je 1 Mol Phenol und Dimethyl- oder Diäthylanilin ein, erwärmt noch 8 Stdn., gießt in eine Suspension von überschüssigem Bariumhydroxyd in kaltem Wasser, destilliert das Dialkylanilin mit Wasserdampf ab, fällt überschüssigen Baryt mit Kohlendioxyd, filtriert und dampft ein; Ausbeute an phenylschwefelsaurem Kalium 80—85% (BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* **1926**, 687). — Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Phosphorpentachlorid entsteht anscheinend Phosphorsäure-phenylester-dichlorid (STEINKOPF, MIEG, HEROLD, *B.* **53**, 1145). — Ein als Sulfatase bezeichnetes Enzym, das Salze der Phenylschwefelsäure in Phenol und Sulfate zerlegt, findet sich in Aspergillus oryzae bzw. der daraus hergestellten Takadiastase (NEUBERG, KURONO, *Bio. Z.* **140**, 298), in verschiedenen Organen des Kaninchens und Meerschweinchens (NEUBERG, SIMON, *Bio. Z.* **156**, 370) und des Menschen (ROSENFELD, *Bio. Z.* **157**, 434) und in der Haut von Menschen und Meerschweinchen (WOHLGEMUTH, NAKAMURA, *Bio. Z.* **175**, 228). Geschwindigkeit der Spaltung durch Sulfatase aus Aspergillus oryzae in Gegenwart von Calciumcarbonat oder Bariumcarbonat: NEU., WAGNER, *Bio. Z.* **161**, 503. Zur Spezifität der Sulfatase vgl. NEU., W., *Bio. Z.* **174**, 459. Literatur über Sulfatasen: T. SODA in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Methoden der Fermentforschung, Bd. 2 [Berlin 1941], S. 1695. Physiologisches Verhalten von Phenylschwefelsäure: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 143.

Salze: BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* **1926**, 688. — Ammoniumsalz. Tafeln. Außerordentlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Natriumsalz $NaC_6H_5O_4S + 3H_2O$. Tafeln. Löst sich bei 17° in Wasser zu 31%, in Alkohol zu 7%; sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Kaliumsalz $KC_6H_5O_4S$. Tafeln. Löst sich bei 17° in Wasser zu 14%, in Alkohol zu 0,7%; sehr leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol. — Magnesiumsalz. Tafeln. In kaltem Wasser schwerer löslich als die übrigen Salze. — Bariumsalz. Körnig. Löst sich in heißem oder kaltem Alkohol zu ca. 15%. Zersetzt sich in feuchtem Zustand beim Erhitzen, allmählich auch beim Aufbewahren, unter Abgabe von Phenol.

Selensäuremonophenylester, Monophenylselenat, Phenylselensäure $C_6H_6O_4Se = C_6H_5\cdot O\cdot SeO_3H$. Kaliumsalz $KC_6H_5O_4Se$. *B.* Aus Kaliumphenolat und Kaliumpyroselenat in konzentrierter wäßriger Lösung bei 60—70° (J. MEYER, WAGNER, *B.* **55**, 1220). Blättchen (aus Alkohol). An der Luft ziemlich beständig. Leicht löslich in kaltem Wasser. Wird durch Salzsäure verseift. Gibt mit Bariumchlorid in wäßr. Lösung rasch einen Niederschlag von Bariumselenat.

Methylphosphonsäurediphenylester $C_{13}H_{13}O_3P = (C_6H_5\cdot O)_2PO\cdot CH_3$ (H 177). F: 35°; Kp_{13}: 205° (STELLING, *Ph. Ch.* **117**, 169). Absorption von Röntgenstrahlen: ST. Thermische Analyse des Systems mit Triphenylphosphat: PASCAL, *Bl.* [4] **33**, 180.

Phosphorigsäure-triphenylester, Triphenylphosphit, Triphenoxyphosphin $C_{18}H_{15}O_3P = (C_6H_5\cdot O)_3P$ (H 177; E I 94). *B.* Zur Bildung aus Phenol und Phosphortrichlorid in Gegenwart von Pyridin (E I 94) vgl. STELLING, *Ph. Ch.* **117**, 206. — F: ca. 25°; Kp_5: 200 bis 201°; Kp_{19}: 235—236° (STE., *Ph. Ch.* **117**, 172). Absorption von Röntgenstrahlen: STE., *Ph. Ch.* **117**, 172. — Zerfließt an der Luft (STE., *Ph. Ch.* **117**, 172). Liefert beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat Hydrazinphenolat und Hydrazinphosphit (STRECKER, HEUSER, *B.* **57**, 1370). Beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 150° entsteht je nach den Mengenverhältnissen Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid oder Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid als Hauptprodukt (CONANT, WALLINGFORD, GANDHEKER, *Am. Soc.* **45**, 764, 767). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid Triphenylphosphin und Phenol (GILMAN, VERNON, *Am. Soc.* **48**, 1066). — Verbindung mit Kupfer(I)-chlorid $C_{18}H_{15}O_3P + CuCl$. Krystalle. F: 95° (STELLING, *Ph. Ch.* **117**, 173). Absorption von Röntgenstrahlen: STE. Zersetzt sich beim Aufbewahren, auch in zugeschmolzenen Gefäßen.

α-Oxy-isopropylphosphonsäure-diphenylester $C_{15}H_{17}O_4P = (C_6H_5\cdot O)_2PO\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Aceton und Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid in Eisessig, neben geringen Mengen des Acetylderivats (CONANT, WALLINGFORD, GANDHEKER, *Am. Soc.* **45**, 766). — Krystalle (aus Petroläther). F: 113—114°.

α-Acetoxy-isopropylphosphonsäure-diphenylester $C_{17}H_{19}O_5P = (C_6H_5\cdot O)_2PO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Oxy-isopropylphosphonsäure-diphenylester und Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temp. (CONANT, WALLINGFORD, GANDHEKER, *Am. Soc.* **45**, 766). — Krystalle (aus Petroläther). F: 72—72,5°.

β-Chlor-α-oxy-isopropylphosphonsäure-diphenylester $C_{15}H_{16}O_4ClP = (C_6H_5\cdot O)_2PO\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2Cl$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Chloraceton auf Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid in Gegenwart von Benzoesäure (CONANT, WALLINGFORD, GANDHEKER, *Am. Soc.* **45**, 767). — Würfel. F: 119°.

2-Oxy-butan-phosphonsäure-(2)-diphenylester, [α-Oxy-sek.-butyl]-phosphonsäure-diphenylester $C_{16}H_{19}O_4P = (C_6H_5\cdot O)_2PO\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthylketon und Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid in Eisessig (CONANT, WALLINGFORD, GANDHEKER, *Am. Soc.* **45**, 766). — Krystalle (aus Alkohol). F: 128,5°.

Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid, Diphenoxychlorphosphin $C_{12}H_{10}O_2ClP = (C_6H_5\cdot O)_2PCl$ (H 177; E I 94). *B.* Neben geringen Mengen Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid beim Erhitzen von 2 Mol Phosphorigsäuretriphenylester mit 1 Mol Phosphortrichlorid im Rohr auf 150° (CONANT, WALLINGFORD, GANDHEKER, *Am. Soc.* **45**, 767). — Wird durch Ammoniak in Äther unter Bildung von Phenol, Ammoniumchlorid und Ammoniumphosphit, durch Hydrazinhydrat unter Bildung von Hydrazinphenolat, Hydrazinhydrochlorid und Hydrazinphosphit gespalten (STRECKER, HEUSER, *B.* **57**, 1371). Liefert mit Aceton in Eisessig α-Oxy-isopropylphosphonsäure-diphenylester und geringe Mengen des entsprechenden Acetylderivats (C., W., G., *Am. Soc.* **45**, 766).

Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid, Phenoxydichlorphosphin $C_6H_5OCl_2P = C_6H_5\cdot O\cdot PCl_2$ (H 177; E I 95). *B.* Neben geringeren Mengen Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid beim Erhitzen von Phosphorigsäuretriphenylester mit 2 Mol Phosphortrichlorid im Rohr auf 150° (CONANT, WALLINGFORD, GANDHEKER, *Am. Soc.* **45**, 764, 767). — Liefert mit Ammoniak in Äther und mit Hydrazinhydrat in Äther dieselben Produkte wie Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid (s. o.) (STRECKER, HEUSER, *B.* **57**, 1371). Gibt mit Benzaldehyd in Eisessig α-Oxy-benzylphosphonsäure-monophenylester (Syst. Nr. 633) und Acetylchlorid (C., W., G.). Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Benzoesäure auf 90° Benzoylchlorid, Phenylbenzoat und andere Produkte (ANSCHÜTZ, *A.* **439**, 274).

Phosphorsäure-monophenylester, Monophenylphosphat, Phenylphosphorsäure $C_6H_7O_4P = C_6H_5\cdot O\cdot PO(OH)_2$ (H 178; E I 95). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Äthylmetaphosphat mit Phenol in Chloroform (PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 296). Durch Behandeln von Phosphorsäure-phenylester-dichlorid mit Wasser bei 60° (P., B., *Soc.* **1929**, 290) oder mit Kaliumcarbonat-Lösung (IWATSURU, *Bio. Z.* **173**, 349). — Liefert mit Brom in Chloroform auf dem Wasserbad Phosphorsäure-mono-[4-brom-phenylester] (ZETZSCHE, NACHMANN, *Helv.* **9**, 427). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1n-Salzsäure und 1n-Natronlauge bei 85° und durch 1n-Natronlauge bei 40°: P., B., *Soc.* **1929**, 290. Das Dikaliumsalz wird durch Phosphatasen aus Aspergillus oryzae und aus Pferdenierenextrakt hydrolysiert (IWATSURU, *Bio. Z.* **173**, 351, 356). — Fällungsreaktionen: NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* **171**, 493, 494. — Kaliumsalz $K_2C_6H_5O_4P$. Blättchen (aus verd. Alkohol oder aus wenig Wasser) (I., *Bio. Z.* **173**, 349, 350). — Bariumsalz $BaC_6H_5O_4P$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 296).

Pyrophosphorsäure-diphenylester, Diphenylpyrophosphat $C_{12}H_{12}O_7P_2 = [C_6H_5\cdot O\cdot PO(OH)]_2O$. *B.* Durch Umsetzung von Phenol mit 1,4 Mol Phosphoroxychlorid in wasserreiem Pyridin unter Kühlung (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* **171**, 489). — Das Kaliumsalz wird durch 1n-Säuren und Laugen bei 37° kaum verändert, bei 100° rasch hydrolysiert. Hydrolyse erfolgt auch bei der Einw. von Phosphatase aus Aspergillus oryzae und aus Pferdenieren (N., W., *Bio. Z.* **171**, 496, 499). — Fällungsreaktionen: N., W., *Bio. Z.* **171**, 493, 494. — $K_2C_{12}H_{10}O_7P_2$ (im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet). Nadeln (aus 92%igem Alkohol). Zersetzt sich nicht beim Erhitzen bis über 300°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und anderen organischen Lösungsmitteln. In wäßr. Lösung beständig. — $BaC_{12}H_{10}O_7P_2$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Phosphorsäurediphenylester, Diphenylphosphat $C_{12}H_{11}O_4P = (C_6H_5\cdot O)_2PO\cdot OH$ (H 178; E I 95). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Äthylmetaphosphat mit Phenol in Chloroform (PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 296). Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von Phosphorsäure-diphenylester-chlorid in verd. Natronlauge und nachfolgenden Erwärmen (BERNTON, *B.* **55**, 3365). — Liefert bei mehrtägiger Einw. von Brom in siedendem Chloroform Phosphorsäure-bis-[4-brom-phenylester] (ZETZSCHE, NACHMANN, *Helv.* **9**, 428). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1n-Salzsäure bei 85° und durch 1n-Natronlauge bei 85° und 40°: P., B., *Soc.* **1929**, 290. Hemmt die Spaltung von Saccharose durch Saccharase (v. EULER, MYRBÄCK, *H.* **125**, 307). Das Kaliumsalz wird durch Phosphatase aus Aspergillus oryzae (Takadiastase) und aus Pferdenierenextrakt hydrolysiert (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* **171**, 497, 500).

Ammoniumsalz $NH_4C_{12}H_{10}O_4P$. F: 190° (BERNTON, *B.* **55**, 3364). — Natriumsalz $NaC_{12}H_{10}O_4P + 5(?) H_2O$. Leicht verwitternde Tafeln oder Nadeln. F: 70° (BE., *B.* **55**, 3365). — Silbersalz $AgC_{12}H_{10}O_4P$. Voluminöse, etwas lichtempfindliche Krystalle. F: 213° (BE.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz $Ba(C_{12}H_{10}O_4P)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol) (PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 296). — Methylaminsalz $C_{12}H_{11}O_4P + CH_5N$. Tafeln. F: 78—79° (BE., *B.* **55**, 3364). — Diäthylaminsalz $C_{12}H_{11}O_4P + C_4H_{11}N$. Krystalle (aus Wasser). F: 126° (BE.). — Salz des Glycins $C_{12}H_{11}O_4P + C_2H_5O_2N$. Tafeln (aus

Alkohol). F: 177—178° (BE., *B.* 55, 3362). Unlöslich in Äther. — Salz des Glycylglycins $C_{12}H_{11}O_4P+C_4H_8O_3N_2$. Nadeln. F: 178° (BE., *B.* 55, 3364). Unlöslich in Äther. — Salz des Alanins $C_{12}H_{11}O_4P+C_3H_7O_2N$. Voluminöser Niederschlag. F: 193° (BE.). Unlöslich in Äther. — Salz des Leucins $C_{12}H_{11}O_4P+C_6H_{13}O_2N$. Nadeln. F: 217° (BE.). Unlöslich in Äther. — Salz des Glutamins $C_{12}H_{11}O_4P+C_5H_{10}O_3N_2$. Nadeln. F: 137° (BE.). Unlöslich in Äther.

Phosphorsäuretriphenylester, Triphenylphosphat $C_{18}H_{15}O_4P$ = $(C_6H_5\cdot O)_3PO$ (H 179; E I 95). *B.* Aus Phenol und Phosphoroxychlorid in Gegenwart von wenig Aluminiumchlorid bei 65—110° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 367954; *C.* 1923 II, 915; *Frdl.* 14, 695). Beim Schütteln einer Lösung von Phenol in verdünnter wäßriger Natronlauge mit Phosphorsäure-phenylester-dichlorid oder Phosphorsäure-diphenylester-chlorid (AUTENRIETH, HEFNER, *B.* 58, 2156). — Krystalle (aus absol. Alkohol + Ligroin). F: 50° (korr.) (SUGDEN, REED, WILKINS, *Soc.* 127, 1539). D_4^{60}: 1,2055; $D_4^{65,5}$: 1,1970; $D_4^{79,5}$: 1,1883; D_4^{90}: 1,1803 (SU., R., W.). Viscosität bei 55°: 0,095 g/cm sec (McBAIN, HARVEY, SMITH, *J. phys. Chem.* 30, 314). Oberflächenspannung bei 65,5°: 40,63, bei 74°: 39,64, bei 84°: 38,71 dyn/cm (SU., R., W.). Parachor: SU., R., W.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2121. Einfluß von Nitrocellulose auf die Krystallisationsgeschwindigkeit: KING, *Trans. Faraday Soc.* 24, 459, 460; *C.* 1928 II. 1966. Thermische Analyse der binären Systeme mit Methylphosphonsäure-diphenylester (Eutektikum bei 22,5° und 41 Gew.-% Triphenylphosphat), mit Thiophosphorsäure-O.O.O-triphenylester und mit Triphenylphosphinoxyd: PASCAL, *Bl.* [4] 33, 178, 180. Katalytische Wirkung auf die Bildung von Sulfurylchlorid aus Schwefeldioxyd und Chlor: DURRANS, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 349 T; *C.* 1927 I, 10.

Wird beim Kochen mit Sulfurylchlorid nicht verändert (PERATONER, *G.* 28 I [1898], 236); bei Gegenwart von Eisenspänen entsteht Tris-[4-chlor-phenyl]-phosphat (DURRANS, *Soc.* 121, 48). Bei mehrtägiger Einw. von 1 n-Salzsäure bei 85° erfolgt fast vollständige Hydrolyse; Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Natronlauge bei 85°: PLIMMER, BURCH, *Soc.* 1929, 290. Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther Triphenylphosphinoxyd und Phenol, mit Propylmagnesiumbromid in Äther + Toluol bei 95° Tripropylphosphinoxyd (?) und Phenol (GILMAN, VERNON, *Am. Soc.* 48, 1066). — Triphenylphosphat wird durch Phosphatase aus Aspergillus oryzae (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* 173, 487) und durch Lipasen aus Rindermilz und aus menschlichen Tumoren (NOYES, SUGIURA, FALK, *J. biol. Chem.* 55, 660) nicht hydrolysiert. Physiologische Wirkung bei Kaninchen: E. GROSS in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 180. — Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 191, 231, 232; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 236.

„Pentaphenyl-orthophosphat" $C_{30}H_{25}O_5P=(C_6H_5\cdot O)_5P$. *B.* Neben Triphenylphosphat bei der Einw. von Phenol auf Phosphorsäure-triphenylester-dichlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit (ANSCHÜTZ, *A.* 454, 119). — Tafeln. Schmilzt unscharf bei 46—52°. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Phosphorsäure-phenylester-[β-nitro-β-oxymethyl-trimethylenester], Nitroisobutylglycerin-phenylcyclophosphat $C_{10}H_{12}O_7NP$ = $C_6H_5\cdot O\cdot PO<\substack{O\cdot CH_2\\ O\cdot CH_2}>C(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus „Nitroisobutylglycerin" (E II 1, 596) und Phosphorsäure-phenylester-dichlorid in Chinolin + Chloroform, zuletzt bei 45° (ZETZSCHE, ZURBRÜGG, *Helv.* 9, 299). — Hellgelbes Öl. Unter 11 mm Druck nicht unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Essigester, unlöslich in Wasser. — Wird durch Alkalien oder Erdalkalien unter Bildung von Phosphorsäure-monophenylester und Zersetzungsprodukten des Nitroisobutylglycerins verseift.

Phosphorsäure - diphenylester - chlorid, Diphenoxyphosphoroxychlorid $C_{12}H_{10}O_3ClP = (C_6H_5\cdot O)_2POCl$ (H 179; E I 95). Vgl. dazu AUTENRIETH, HEFNER, *B.* 58, 2155; PLIMMER, BURCH, *Soc.* 1929, 290.

Phosphorsäure - phenylester - dichlorid, Phenoxyphosphoroxydichlorid $C_6H_5O_2Cl_2P = C_6H_5\cdot O\cdot POCl_2$ (H 179; E I 95). *B.* Entsteht anscheinend bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf phenylschwefelsaures Kalium (STEINKOPF, MIEG, HEROLD, *B.* 53, 1145). — Kp_{760}: 240° (PLIMMER, BURCH, *Soc.* 1929, 290); Kp_{14}: 138—140° (AUTENRIETH, BÖLLI, *B.* 58, 2146; AU., HEFNER, *B.* 58, 2155). — Liefert beim Bromieren in siedendem Chloroform und Eintragen des Reaktionsprodukts in überschüssiges Alkali Phosphorsäure-mono-[4-brom-phenylester] (ZETZSCHE, NACHMANN, *Helv.* 9, 428). Ziemlich beständig gegen kaltes Wasser (AU., B., *B.* 58, 2145); wird durch Wasser von 60° zu Monophenylphosphat (PLIMMER, BURCH, *Soc.* 1929, 290), durch siedendes Wasser zu Phenol, Phosphorsäure und Salzsäure hydrolysiert (AU., B.). Gibt mit 2 Mol Hydrazinhydrat je nach den Reaktionsbedingungen Phosphorsäure-phenylester-dihydrazid (STRECKER, HEUSER, *B.* 57, 1372) oder Diphenoxy-dioxo-tetrahydrotetrazdiphosphinium (S. 167) (AU., B., *B.* 58, 2147). Liefert mit

Tetrabrombrenzcatechin in Chinolin + Chloroform Phosphorsäure-phenylester-[tetrabrom-o-phenylenester] (Syst. Nr. 553) (ZETZSCHE, AESCHLIMANN, *Helv.* **9**, 714). Gibt mit Anilin Phosphorsäure-phenylester-dianilid (MICHAELIS, *A.* **326** [1903], 248; AUTENRIETH, MEYER, *B.* **58**, 846). Liefert beim Schütteln mit 3 Mol Äthylendiamin in Wasser Phosphorsäure-phenylester-N.N'-äthylendiamid (s. unten); reagiert analog mit 2 Mol o-Phenylendiamin in Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur (AU., BÖLLI, *B.* **58**, 2146, 2148).

Phosphorsäure - triphenylester - dichlorid, Triphenoxyphosphordichlorid $C_{18}H_{15}O_3Cl_2P = (C_6H_5\cdot O)_3PCl_2$ (H 179). Bei der Darstellung durch Einw. von Chlor auf Triphenylphosphit nach R. ANSCHÜTZ, EMERY (*A.* **253**, 112) können Explosionen eintreten (L. ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 118 Anm. 2). — Bei der Umsetzung mit l-Menthol in Petroläther erhält man ein schwach rechtsdrehendes Menthylchlorid, Triphenylphosphat, Phenol und nicht isolierten Phosphorsäure-l-menthylester-diphenylester (MILOBEDZKI, KOLITOWSKA, *Roczniki Chem.* **6**, 89; *C.* **1926** II, 2898). Gibt mit Phenol bei Feuchtigkeitsausschluß Pentaphenylorthophosphat und Triphenylphosphat (L. A., *A.* **454**, 119). Liefert beim Erhitzen mit Brenzcatechin auf 150° Triphenyl-o-phenylen-orthophosphat $(C_6H_5\cdot O)_3P{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_4$ (Syst. Nr. 553) und geringere Mengen Triphenylphosphat (L. A., *A.* **454**, 118).

Phosphorsäure - phenylester - tetrachlorid, Phenoxyphosphortetrachlorid $C_6H_5OCl_4P = C_6H_5\cdot O\cdot PCl_4$ (H 180). Gibt mit Brenzcatechin in Äther + Benzol Phenyl-di-o-phenylen-orthophosphat $C_6H_4{<}{}^{O}_{O}{>}P(O\cdot C_6H_5){<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_4$ (Syst. Nr. 553) (ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 117).

Phosphorsäure-phenylester-N.N'-äthylendiamid, Phenoxy-oxo-tetrahydrodiazphospholium $C_8H_{11}O_2N_2P = C_6H_5\cdot O\cdot PO{<}{}^{NH\cdot CH_2}_{NH\cdot CH_2}$. *B.* Beim Schütteln von Phosphorsäure-phenylester-dichlorid mit 3 Mol Äthylendiamin in wäßr. Lösung (AUTENRIETH, BÖLLI, *B.* **58**, 2148). — Mikrokrystallinisches Pulver. F: 196°. Fast unlöslich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln.

Phosphorsäure-phenylester-dihydrazid $C_6H_{11}O_2N_4P = C_6H_5\cdot O\cdot PO(NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Verreiben von Phosphorsäure-phenylester-dichlorid mit 2 Mol Hydrazinhydrat (STRECKER, HEUSER, *B.* **57**, 1368, 1372). — Krystallisiert aus Alkohol bei starker Kühlung; wird beim Abpressen auf Ton weich und wachsartig. Schmilzt bei ca. 100°.

„Diphenoxy - dioxo - tetrahydrotetrazdiphosphinium" $C_{12}H_{14}O_4N_4P_2 = C_6H_5\cdot O\cdot PO{<}{}^{NH\cdot NH}_{NH\cdot NH}{>}PO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch tropfenweise Zugabe von 2 Mol mit Wasser verd. Hydrazinhydrat zu Phosphorsäure-phenylester-dichlorid unter Eiskühlung (AUTENRIETH, BÖLLI, *B.* **58**, 2147). — Blättchen (aus Alkohol oder Wasser). F: 132°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit Benzaldehyd und Alkohol Benzaldazin.

Thiophosphorsäure - O.O.O - triphenylester, O.O.O - Triphenyl - thiophosphat $C_{18}H_{15}O_3SP = (C_6H_5\cdot O)_3PS$ (H 181; E I 96). *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Thiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid mit 3 Mol Phenol oder von 1 Mol Thiophosphorsäure-O.O-diphenylester-chlorid mit 2 Mol Phenol und einem geringen Überschuß an Natriumhydroxyd auf 180—190° (AUTENRIETH, MEYER, *B.* **58**, 844). — Thermische Analyse der binären Systeme mit Triphenylphosphat und mit Triphenylphosphinsulfid: PASCAL, *Bl.* [4] **33**, 178.

Thiophosphorsäure - O.O - diphenylester - chlorid $C_{12}H_{10}O_2ClSP = (C_6H_5\cdot O)_2PSCl$ (H 181; E I 96). *B.* Zur Bildung aus Phenol und Thiophosphorsäuretrichlorid (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1100) vgl. AUTENRIETH, MEYER, *B.* **58**, 843. Aus Thiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid durch Behandeln mit 3 Mol oder mehr Phenol in verd. Natronlauge oder durch längeres Erhitzen mit 5—6 Mol Phenol im Rohr auf 180° (AU., M.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 67°. — Liefert beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat und Wasser Thiophosphorsäure-O.O-diphenylester-hydrazid (AU., M., *B.* **58**, 851). Gibt beim Erhitzen mit 2 Mol Phenol und einem geringen Überschuß an Natriumhydroxyd auf 180° Thiophosphorsäure-O.O.O-triphenylester (AU., M., *B.* **58**, 844).

Thiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid $C_6H_5OCl_2SP = C_6H_5\cdot O\cdot PSCl_2$ (H 181; E I 96). *B.* Zur Bildung nach AUTENRIETH, HILDEBRAND (*B.* **31**, 1103) vgl. AUTENRIETH, MEYER, *B.* **58**, 843. — Kp_{18}: 133—135° (AU., M.). — Gibt mit Hydrazinhydrat je nach den Reaktionsbedingungen Thiophosphorsäure-O-phenylester-dihydrazid (STRECKER, HEUSER, *B.* **57**, 1372; AU., M., *B.* **58**, 851) oder Diphenoxy-dithio-tetrazdiphosphinium (S. 168) (AU., M.). Gibt mit Phenol oder Natriumphenolat je nach den Reaktionsbedingungen Thiophosphor-

säure-O.O-diphenylester-chlorid oder Thiophosphorsäure-O.O.O-triphenylester (Au., M., *B.* 58, 843, 844). Bei der Umsetzung mit 1 Mol Anilin in 10%iger Natronlauge erhält man Thiolphosphorsäure-phenylester-dianilid $(C_6H_5\cdot NH)_2P(SH)(OH)\cdot O\cdot C_6H_5$ und geringe Mengen Thiophosphorsäure-phenylester-dianilid und Thiophosphorsäure-phenylester-chlorid-anilid (Au., M., *B.* 58, 845). Liefert beim Schütteln mit 2 Mol Äthylendiamin in Wasser Thiophosphorsäure-O-phenylester-N.N'-äthylendiamid (Au., M., *B.* 58, 850).

Thiophosphorsäure-O-phenylester-N.N'-äthylendiamid, Phenoxy-thio-dihydrodiazphospholium $C_8H_{11}ON_2SP = C_6H_5\cdot O\cdot PS\left\langle\begin{matrix}NH\cdot CH_2\\ |\\ NH\cdot CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Durch Schütteln von 1 Mol Thiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid mit 2 Mol Äthylendiamin in Wasser (Autenrieth, Meyer, *B.* 58, 850). — Mikrokrystallines Pulver. F: 189°. Unlöslich in Naphthalin und anderen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf hohe Temperaturen leicht unter Gasentwicklung. Ist gegen Wasser, wäßr. Alkalien und verd. Säuren beständig.

Thiophosphorsäure-O.O-diphenylester-hydrazid $C_{12}H_{13}O_2N_2SP = (C_6H_5\cdot O)_2PS\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 1 Mol Thiophosphorsäure-O.O-diphenylester-chlorid mit 2 Mol Hydrazinhydrat in Wasser (Autenrieth, Meyer, *B.* 58, 850). Prismen (aus Alkohol). F: 63°. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. — Liefert mit Benzaldehyd Thiophosphorsäure-O.O-diphenylester-benzylidenhydrazid.

Thiophosphorsäure-O-phenylester-dihydrazid $C_6H_{11}ON_4SP = C_6H_5\cdot O\cdot PS(NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid beim Verreiben mit 2 Mol Hydrazinhydrat (Strecker, Heuser, *B.* 57, 1372) oder beim Schütteln mit 4 Mol Hydrazinhydrat in wäßr. Glycerin (Autenrieth, Meyer, *B.* 58, 851). — Blättchen (aus Alkohol). F: 95° (St., H.; Au., M.). Unlöslich in Wasser (St., H.). — Liefert beim Erwärmen mit Benzaldehyd in Alkohol Thiophosphorsäure-O-phenylester-bis-benzylidenhydrazid (Au., M.).

„Diphenoxy-dithio-tetrazdiphosphinium“ $C_{12}H_{14}O_2N_4S_2P_2 = C_6H_5\cdot O\cdot PS<\begin{matrix}NH\cdot NH\\ NH\cdot NH\end{matrix}>PS\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol Thiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid und 2 Mol Hydrazinhydrat in wäßr. Glycerin (Autenrieth, Meyer, *B.* 58, 851). — Prismen (aus Alkohol). F: 183°. Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform. — Reagiert nicht mit Benzaldehyd.

Arsenigsäure-triphenylester, Triphenylarsenit, Triphenoxyarsin $C_{18}H_{15}O_3As = (C_6H_5\cdot O)_3As$ (H 182). Magnetische Suszeptibilität: Pascal, *C. r.* 174, 1698.

Orthokieselsäure-tetraphenylester, Tetraphenyl-orthosilicat, Siliciumtetraphenolat, Tetraphenoxy-monosilan $C_{24}H_{20}O_4Si = (C_6H_5\cdot O)_4Si$ (H 182). *B.* Beim Erhitzen von Triphenoxysiliciumchlorid, Diphenoxysiliciumdichlorid und Phenoxysiliciumtrichlorid mit Natrium in Xylol (Thompson, Kipping, *Soc.* 1929, 1178, 1179). — F: 48° (Th., K., *Soc.* 1929, 1177). Kp_{14}: 280° (Jörg, Stetter, *J. pr.* [2] 117, 308).

Triphenoxy-siliciumchlorid, Chlorsiliciumtriphenolat, Triphenoxychlormonosilan $C_{18}H_{15}O_3ClSi = (C_6H_5\cdot O)_3SiCl$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Umsetzung von ca. 2 Mol Phenol mit 1 Mol Siliciumtetrachlorid bei 100° (Jörg, Stetter, *J. pr.* [2] 117, 308) oder anfangs in Benzol-Lösung, zuletzt bei 200° (Thompson, Kipping, *Soc.* 1929, 1177). — Sehr viscose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit. Kp_{60}: 252—256°; Kp_{25}: 235° bis 239° (Th., K.); Kp_{14}: 229—230° (J., St.). Mischbar mit den meisten wasserfreien Lösungsmitteln (Th., K.). — Liefert beim Erhitzen mit Natrium in Xylol Tetraphenylorthosilicat und ein graues, unlösliches Produkt, das beim Behandeln mit Natronlauge Wasserstoff abgibt (Th., K.). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther Phenylsiliciumtriphenolat (Syst. Nr. 2333) (J., St.).

Diphenoxy-siliciumdichlorid, Dichlorsiliciumdiphenolat, Diphenoxydichlormonosilan $C_{12}H_{10}O_2Cl_2Si = (C_6H_5\cdot O)_2SiCl_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Umsetzung von ca. 2 Mol Phenol mit 1 Mol Siliciumtetrachlorid bei 100° (Jörg, Stetter, *J. pr.* [2] 117, 307) oder anfangs in Benzol-Lösung, zuletzt bei 200° (Thompson, Kipping, *Soc.* 1929, 1177). — Viscose, an der Luft rauchende Flüssigkeit (Th., K.). Riecht stechend (J., St.). Kp_{13}: 167—171° (J., St.); Kp_{40}: 199,5—202°; Kp_{60}: 215—218° (Th., K.). Mischbar mit den meisten wasserfreien Lösungsmitteln (Th., K.); leicht löslich in absol. Äther, Chloroform und Benzol (J., St.). — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Natrium in Xylol Tetraphenylorthosilicat und ein unlösliches Produkt, das bei der Einw. von wäßr. Natronlauge oder von heißem Wasser Wasserstoff abgibt (Th., K.). Bei der Umsetzung mit Phenyl-

magnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Salzsäure entsteht Diphenylsilicandiol (Syst. Nr. 2333) (J., St., *J. pr.* [2] **117**, 309).

Phenoxysiliciumtrichlorid, Chlorsiliciumtriphenolat, Phenoxytrichlormonosilan $C_6H_5OCl_3Si = C_6H_5 \cdot O \cdot SiCl_3$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Eintragen einer Benzol-Lösung von $2^1/_4$ Mol Phenol in siedendes Siliciumtetrachlorid und nachfolgenden Erhitzen auf 200° (Thompson, Kipping, *Soc.* **1929**, 1177). — Etwas viscose, schwere Flüssigkeit. Kp_{60}: 183—186°. Mischbar mit den meisten wasserfreien Lösungsmitteln. — Raucht an feuchter Luft; wird durch Wasser leicht hydrolysiert. Liefert beim Erhitzen mit Natrium in Xylol Tetraphenylorthosilicat und einen schwarzen Niederschlag, der beim Behandeln mit wäßr. Natronlauge Wasserstoff abgibt.

Trimethylzinnphenolat, Trimethylphenoxystannan $C_{15}H_{14}OSn = C_6H_5 \cdot O \cdot Sn(CH_3)_3$. Das Mol.-Gew. ist in Benzol kryoskopisch bestimmt. — *B.* Durch Einw. von Trimethylzinnbromid auf Natriumphenolat in flüssigem Ammoniak (Kraus, Neal, *Am. Soc.* **51**, 2405). — Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —33°. Kp: 223—224° (unter teilweiser Zersetzung); Kp_8: 109°. — In reinem Zustand an der Luft beständig. Färbt sich unter dem Einfluß des Sonnenlichts. Liefert bei der Behandlung mit Natrium in flüssigem Ammoniak je nach den Mengenverhältnissen Natriumtrimethylzinn (E II 4, 1009) und Natriumphenolat oder Trimethylzinn (E II 4, 1016) und Natriumphenolat.

Borsäuretriphenylester, Triphenylborat $C_{18}H_{15}O_3B = (C_6H_5 \cdot O)_3B$ (H 183). Liefert in siedendem Äther mit Propylmagnesiumbromid Phenol und wenig Tripropylbor (E II 4, 1022), mit Butylmagnesiumbromid Phenol und wahrscheinlich etwas Tributylbor, mit Phenylmagnesiumbromid Phenol und Phenylborsäure (Syst. Nr. 2336) (Gilman, Vernon, *Am. Soc.* **48**, 1064).

Natriumborphenolat $[(C_6H_5 \cdot O)_4B]Na$. *B.* Aus Borsäuretriphenylester und 1 Mol Natriumphenolat in Xylol (Meerwein, Bersin, *A.* **476**, 131). Nadeln (aus Chlorbenzol oder Chlornaphthalin). Schwer löslich in Xylol, ziemlich schwer in Chlorbenzol und Chlornaphthalin. [Ostertag]

Substitutionsprodukte des Phenols.

a) Fluor-Derivate.

Methyl-[2-fluor-phenyl]-äther, 2-Fluor-anisol $C_7H_7OF = C_6H_4F \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von o-Anisoldiazopiperidid mit konz. Fluorwasserstoffsäure (Holmes, Ingold, *Soc.* **1926**, 1329). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp: 154—155°; löslich in Äther; flüchtig mit Wasserdampf (Holmes, I.). — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in Acetanhydrid bei 0° 2-Fluor-4-nitro-anisol (S. 225) (Schiemann, Miau, *B.* **66** [1933], 1180, 1183; Hodgson, Nicholson, *Soc.* **1940**, 811; English, Mead, Niemann, *Am. Soc.* **62** [1940], 351; vgl. Holmes, I.); dieses bildet sich ferner als Hauptprodukt neben 6-Fluor-2.4-dinitro-anisol (S. 246) beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) bei —10° (Sch., M.; Hodgson, N.; vgl. Holmes, I.).

Äthyl-[2-fluor-phenyl]-äther, 2-Fluor-phenetol $C_8H_9OF = C_6H_4F \cdot O \cdot C_2H_5$ (E I 97). $D^{13,4}$: 1,0872 (Swarts, *J. Chim. phys.* **20**, 60). $n_\alpha^{13,4}$: 1,4892; $n_D^{13,4}$: 1,4933; $n_\beta^{13,4}$: 1,5041; $n_\gamma^{13,4}$: 1,5136.

3-Fluor-phenol, m-Fluor-phenol $C_6H_5OF = C_6H_4F \cdot OH$ (E I 97). *B.* Beim Eintragen von 3-Fluor-benzoldiazoniumsulfat-Lösung in siedende 50%ige Schwefelsäure unter Durchleiten von Wasserdampf (British Dyestuffs Corp., Hodgson, E. P. 200714; *C.* **1925** II, 2297; vgl. H., Nixon, *Soc.* **1928**, 1880). — $D^{15,3}$: 1,2218 (Swarts, *J. Chim. phys.* **20**, 60). $n_\alpha^{15,3}$: 1,5122; $n_D^{15,3}$: 1,5165; $n_\beta^{15,3}$: 1,5290; $n_\gamma^{15,3}$: 1,5399 (S.). — Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von rauchender Schwefelsäure (27% SO_3) und Brom und Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf 3-Fluor-2-brom-phenol (H., N., *Soc.* **1929**, 1636). Bei der Einw. von Natriumnitrat in verd. Schwefelsäure unterhalb 25° bilden sich 5-Fluor-2-nitro-phenol und 3-Fluor-4-nitro-phenol (H., N., *Soc.* **1928**, 1880; vgl. H., Moore, *Soc.* **127**, 1600). Bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (27% SO_3) und Salpeterschwefelsäure und Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf erhält man 3-Fluor-2-nitro-phenol, 3-Fluor-2.4-dinitro-phenol und 3-Fluor-2.6-dinitro-phenol (H., N., *Soc.* **1928**, 1880, 1881; vgl. H., M., *Soc.* **127**, 1600, 1602). Die Nitrierung mit 90,5%iger Salpetersäure in Eisessig führt zur Bildung von 5-Fluor-2.4-dinitro-phenol und 3-Fluor-2.4.6-trinitrophenol (H., N., *Soc.* **1928**, 1881; vgl. H., M., *Soc.* **1926**, 158). Liefert beim Behandeln mit Chloroform und Brom und nachfolgenden Erhitzen mit 20%iger Natronlauge 4-Fluor-5-brom-salicylaldehyd (H., N., *Soc.* **1929**, 1637; vgl. H., Jenkinson, *Soc.* **1928**, 2276).

Äthyl-[3-fluor-phenyl]-äther, 3-Fluor-phenetol $C_8H_9OF = C_6H_4F \cdot O \cdot C_2H_5$ (E I 98). $D^{16,7}$: 1,0720 (SWARTS, *J. Chim. phys.* **20**, 60). $n_\alpha^{16,7}$: 1,4805; $n_D^{16,7}$: 1,4849; $n_\beta^{16,7}$: 1,4960; $n_\gamma^{16,7}$: 1,5050.

4-Fluor-phenol, p-Fluor-phenol $C_6H_5OF = C_6H_4F \cdot OH$ (H 183; E I 98). D^{56}: 1,1889 (SWARTS, *J. Chim. phys.* **20**, 60). n_α^{56}: 1,4965; n_D^{56}: 1,5010; n_β^{56}: 1,5137; n_γ^{56}: 1,5235.

Äthyl-[4-fluor-phenyl]-äther, 4-Fluor-phenetol $C_8H_9OF = C_6H_4F \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 183; E I 98). $D^{18,8}$: 1,0715 (SWARTS, *J. Chim. phys.* **20**, 60). $n_\alpha^{18,8}$: 1,4787; $n_D^{18,8}$: 1,4826; $n_\beta^{18,8}$: 1,4933; $n_\gamma^{18,8}$: 1,5024.

b) Chlor-Derivate.*

2-Chlor-phenol, o-Chlor-phenol $C_6H_5OCl = C_6H_4Cl \cdot OH$ (H 183; E I 98). *B.* Zur Bildung durch Chlorierung von Phenol vgl. a. SIDGWICK, TURNER, *Soc.* **121**, 2256; TAKAGI, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, S. 16; *C.* **1926** I, 182; TISCHTSCHENKO, ЖК. **60**, 160; *C.* **1928** II, 767. Neben 4-Chlor-phenol bei der Einw. von Äthylhypochlorit auf Phenol in Tetrachlorkohlenstoff bei —20° (GOLDSCHMIDT, ENDRES, DIRSCH, *B.* **58**, 576) oder beim Behandeln von 2 Mol Phenol mit 1 Mol N.N'-Dichlor-harnstoff in verd. Salzsäure unter Kühlung (LICHOSCHERSTOW, ЖК. **61**, 1020; *C.* **1930** I, 1294). Beim Erhitzen von 6-Chlor-phenol-disulfonsäure-(2.4) in verd. Schwefelsäure auf ca. 120° (TAKAGI, KUTANI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, S. 18; *C.* **1926** I, 62). — Zur technischen Darstellung aus Phenol vgl. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 4. Aufl. [Wien 1938], S. 98.

Physikalische Eigenschaften. Kp_{741}: 171—172° (THIEL, DIEHL, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 535; *C.* **1927** II, 2669). D_4^{25}: 1,218 (KERR, *Phil. Mag.* [7] **3**, 332; *C.* **1927** II, 388). Teslaluminescenzspektrum: RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2435. Dielektr.-Konst. bei 25°: 6,31 (SAYCE, BRISCOE, *Soc.* **1926**, 2626), bei 58°: 5,41 ($\lambda = 95$ m) (KERR). Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 1,3 (verd. Lösung; Benzol) (WILLIAMS, *Phys. Z.* **29**, 684).

Löslichkeit in Wasser und Benzol bei verschiedenen Temperaturen: SIDGWICK, TURNER, *Soc.* **121**, 2258, 2259; zur Löslichkeit in Wasser vgl. a. KURODA, *Ar. Pth.* **112**, 61; *C.* **1926** I, 3610. Kritische Lösungstemperatur in Wasser: 173,0° (SI., TU., *Soc.* **121**, 2258, 2261; vgl. SI., ALDOUS, *Soc.* **119**, 1011). Koagulation von Proteinen durch 2-Chlor-phenol: COOPER, WOODHOUSE, *Biochem. J.* **17**, 605. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776; in Benzol und Nitrobenzol, auch nach Zusatz von Äther, Anilin oder Pyridin: MADGIN, PEEL, BRISCOE, *Soc.* **1928**, 710. Ist mit Wasserdampf in Gegenwart von Natronlauge oder Bleicarbonat flüchtig (TAKAGI, ISHIMASA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, S. 17; *C.* **1926** I, 182). Volumenänderung beim Mischen mit Alkohol: PEEL, MAD., BR., *J. phys. Chem.* **32**, 288; mit Phenol: RI., RO. Viscosität von Gemischen mit Aceton: MACLEOD, *Trans. Faraday Soc.* **20**, 364; *C.* **1925** I, 2526. Wärmetönung beim Mischen mit Alkohol: PEEL, MAD., BR., *J. phys. Chem.* **32**, 288; mit Benzol: SIDGWICK, TURNER, *Soc.* **121**, 2260; MAD., PEEL, BR., *Soc.* **1927**, 2875. Dielektr.-Konst. von binären Gemischen mit Diäthyläther und Schwefelkohlenstoff bei 25°: SAYCE, BRISCOE, *Soc.* **1926**, 2627. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 20°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 26.

E I 98, Textzeile 7 v. u. statt „0,386" lies „0,401"; statt „0,411" lies „0,396".

E I 99, Z. 2 u. 5 v. o. statt „Benzhydrylamin" lies „Methyldiphenylamin".

Chemisches Verhalten. Geschwindigkeit der Bildung von Chlorwasserstoff bei der Einw. von Wasserstoff und Nickel auf 2-Chlor-phenol in verd. Kalilauge: KELBER, *B.* **54**, 2259. 2-Chlor-phenol wird durch Triphenylzinn-natrium in flüssigem Ammoniak zu Phenol reduziert (CHAMBERS, SCHERER, *Am. Soc.* **48**, 1057). Liefert beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Eisessig unter Kühlung 2.4-Dichlor-phenol (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 516). Kinetik der Chlorierung durch unterchlorige Säure in Wasser und in Natronlauge verschiedener Konzentration bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* **1926**, 1586, 1589. Liefert bei der Einw. von 2 Mol Brom in Kaliumbromid-Lösung 6-Chlor-2.4-dibrom-phenol (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 349, 354). Beim Behandeln mit überschüssiger Brom-Kaliumbromid-Lösung bildet sich „Dibrom-o-chlorphenolbrom" $C_6H_2OClBr_3$ (Syst. Nr. 620) (KOHN, SUSSMANN, *M.* **48**, 198; KOHN, RA., *M.* **48**, 359; vgl. LAUER, *Am. Soc.* **48**, 442; SSUKNEWITSCH, BUDNITZKY, *J. pr.* [2] **138** [1933], 18). Bei gelindem Erwärmen mit überschüssigem Brom in Gegenwart von etwas Eisenpulver erhält man 6-Chlor-2.3.4.5-tetrabrom-phenol (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 235). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1633. Beim Behandeln einer Lösung von 2-Chlor-phenol in Natronlauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung bildet sich 6-Chlor-2.4-dijod-phenol (KOHN, RA., *M.* **48**, 358). Liefert beim

Erhitzen mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 100° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 3021) (SCHOEPFLE, VAN NATTA, CLARKSON, *Am. Soc.* **50**, 1172, 1173). Gibt beim Behandeln mit Quecksilberacetat oder Quecksilbersulfat je nach den Bedingungen Salze des 2-Chlor-4-hydroxymercuri-phenols (SCHRAUTH, SCHOELLER, *Arch. Hyg.* **82** [1916], 281; I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.) oder des 6-Chlor-2.4-bis-hydroxymercuri-phenols (Syst. Nr. 2350) (KALINOWSKI, *Roczniki Chem.* **9**, 142; *C.* **1929** I, 2301).

2-Chlor-phenol liefert beim Erhitzen mit Chloroform und Natronlauge 3-Chlor-salicylaldehyd und 3-Chlor-4-oxy-benzaldehyd (DAVIES, RUBENSTEIN, *Soc.* **123**, 2850; HODGSON, JENKINSON, *Soc.* **1929**, 469, 470); über das Mengenverhältnis der beiden Aldehyde bei der Einw. von Chloroform, Bromoform oder Jodoform in Natronlauge vgl. H., J., *Soc.* **1929**, 469, 1641. Geschwindigkeit der Reaktion des Natriumsalzes mit Äthyljodid in Alkohol bei 42,5°: GOLDSWORTHY, *Soc.* **1926**, 1254. Wärmetönung bei der Einw. von 2-Chlor-phenol auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat $C_2H_5\cdot O\cdot MgI$ in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 745. Kondensation mit [β-Oxy-äthyl]-[4-nitroso-phenyl]-äther: CASSELLA & Co., D.R.P. 379953; *C.* **1924** I, 1102; *Frdl.* **14**, 768. Liefert bei der Einw. von Triphenylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure 3-Chlor-4-oxy-tetraphenylmethan, Triphenylmethan und ein öliges Produkt (HARDY, *Soc.* **1929**, 1006). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Benzoylchlorid zu [2-Chlor-phenyl]-benzoat bei 25°: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* **9**, 755, 763. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 120—130° bilden sich 3-Chlor-4-oxy-benzophenon, 3-Chlor-2-oxy-benzophenon und [2-Chlor-phenyl]-benzoat (HAYASHI, *J. pr.* [2] **123**, 295). Liefert beim Erhitzen mit 2-Chlor-benzoesäure und Natrium in Methanol bei Gegenwart von wenig Kupferpulver und nachfolgenden Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 4-Chlor-xanthon (Syst. Nr. 2467) (DHAR, *Soc.* **117**, 1068). Liefert beim Kochen mit 4'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) in Gegenwart von viel Zinn(IV)-chlorid 3'-Chlor-phenolphthalein (Syst. Nr. 2539) (THIEL, MÜLLER, *B.* **55**, 1318). 2-Chlor-phenol liefert mit Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Borsäure in konz. Schwefelsäure bei 195° 3-Chlor-2-oxy-anthrachinon, bei 225° 2-Chlor-1-oxy-anthrachinon (M. TANAKA, *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 84; *C.* **1927** II, 567); bei 240—255° erhält man zunächst Alizarin und wenig 2-Chlor-1-oxy-anthrachinon, während bei längerem Erhitzen 1.2.4-Trioxy-anthrachinon gebildet wird (M. TANAKA, N. TANAKA, *Bl. chem. Soc. Japan* **3**, 286, 287; *C.* **1929** I, 752).

Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 144; vgl. a. COMBS, HELE, *Biochem. J.* **20**, 610, 611; KURODA, *Ar. Pth.* **112**, 63; *C.* **1926** I, 3610. Giftwirkung auf Insektenlarven (Agriotes): TATTERSFIELD, ROBERTS, *C.* **1921** I, 232. Bactericide Wirkung: COOPER, WOODHOUSE, *Biochem. J.* **17**, 601; C., FORSTNER, *Biochem. J.* **18**, 944; K., *Ar. Pth.* **112**, 61; *C.* **1926** I, 3610; *Bio. Z.* **169**, 285.

Darstellung nichtfärbender Schwefelderivate und Anwendung dieser Produkte zur Fixierung basischer Farbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 348530, 400242, 406675; *C.* **1922** II, 480; **1925** I, 1261, 1911; *Frdl.* **14**, 1066, 1069, 1072; als Gerbmittel: Höchster Farbw., D.R.P. 389579; *C.* **1924** II, 1424; *Frdl.* **14**, 598.

Nachweis als [2-Chlor-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther (F: 100°): LYMAN, REID, *Am. Soc.* **42**, 616, 619. Quantitative Bestimmung neben 4-Chlor-phenol: TAKAGI, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, S. 15; *C.* **1926** I, 182.

Methyl-[2-chlor-phenyl]-äther, 2-Chlor-anisol $C_7H_7OCl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CH_3$ (H 184; E I 99). *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-phenol mit Dimethylsulfat und Kalilauge auf 100° (KOHN, SUSSMANN, *M.* **48**, 196). — Kp_{16}: 90—91° (HAYASHI, *J. pr.* [2] **123**, 293). — Geschwindigkeit der Chlorierung bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig bei 20°: BRADFIELD, JONES, *Soc.* **1928**, 1007. Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Phosphorpentabromid 2-Chlor-4-brom-anisol (K., SU.). Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung: INGOLD, SMITH, *Soc.* **1927**, 1692; vgl. hierzu SCHIEMANN, MIAU, *B.* **66** [1933], 1180; HODGSON, NICHOLSON, *Soc.* **1940**, 811. Gibt mit p-Chinon-monoxim bei Gegenwart von Schwefelsäure (D: 1,71) ein braunes Indophenol (AGFA, D.R.P. 333897; *C.* **1921** II, 737; *Frdl.* **13**, 351). Liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 120—130° 3-Chlor-4-oxy-benzophenon, 3-Chlor-4-methoxy-benzophenon und wenig 3-Chlor-4-benzoyloxy-benzophenon (HAYASHI).

Äthyl-[2-chlor-phenyl]-äther, 2-Chlor-phenetol $C_8H_9OCl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 184). *B.* Aus o-Phenetidin durch Austausch von NH_2 gegen Cl (SWARTS, *J. Chim. phys.* **20**, 75). — Kp: 210,3°; $D^{24,2}$: 1,1299; $n_\alpha^{24,2}$: 1,5233; $n_\beta^{24,2}$: 1,5401 (S.). — Geschwindigkeit der Chlorierung bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig bei 20°: BRADFIELD, JONES, *Soc.* **1928**, 1007.

Allyl-[2-chlor-phenyl]-äther $C_9H_9OCl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Natrium-2-chlor-phenolat mit Benzolsulfonsäure-allylester in absol. Alkohol (FÖLDI, *B.* 53, 1841). — Öl. Kp_{25}: 118—120° (unkorr.). D_4^{15}: 1,133.

Äthylenglykol-mono-[2-chlor-phenyläther] $C_8H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (E I 99). Kondensation mit p-Chinon-monoxim: CASSELLA & Co., D.R.P. 397814; *C.* 1924 II, 1407; *Frdl.* 14, 770.

Chlorameisensäure-[2-chlor-phenylester], [2-Chlor-phenyl]-chlorformiat $C_7H_4O_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot O \cdot COCl$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2-Chlor-phenol und Phosgen unter Zusatz von Antipyrin in nichtwäßrigem Medium (OESPER, BROKER, COOK, *Am. Soc.* 47, 2609). — Kp_{27}: 113°.

Carbamidsäure-[2-chlor-phenylester], [2-Chlor-phenyl]-carbamat $C_7H_6O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[2-chlor-phenylester] und Ammoniak (OESPER, BROKER, COOK, *Am. Soc.* 47, 2609). — F: 142°.

Allophansäure-[2-chlor-phenylester], [2-Chlor-phenyl]-allophanat $C_8H_7O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäure in 2-Chlor-phenol unter Kühlung (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] 35, 189). — F: 179°. Bei 18° lösen sich 0,195 g in 100 cm³ Alkohol, 0,130 g in 100 cm³ Äther. — Zerfällt beim Erhitzen auf 210° in 2-Chlor-phenol und Cyanursäure.

Carbhydroxamsäure-[2-chlor-phenylester] $C_7H_6O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot OH$. *B.* Analog Carbhydroxamsäure-phenylester (S. 157) (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 119°.

2-Chlor-phenoxyessigsäure, O-[2-Chlor-phenyl]-glykolsäure $C_8H_7O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-phenol mit Chloressigsäure in Natronlauge (MINTON, STEPHEN, *Soc.* 121, 1600; BEHAGHEL, *J. pr.* [2] 114, 297). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Benzol). F: 145—146° (M., ST.; B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,02 \times 10^{-3}$ (aus der Leitfähigkeit ermittelt) (B.; B., ROLLMANN, *B.* 62, 2695).

Methylester $C_9H_9O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Methanol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* 121, 1600). — Kp: 186—188° [1]).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* 121, 1600). — Nadeln (aus Alkohol). F: 32°.

Chlorid $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Chlor-phenoxyessigsäure mit Thionylchlorid auf 60° (MINTON, STEPHEN, *Soc.* 121, 1600). — Erstarrt beim Abkühlen zu Nadeln von stechendem Geruch, die sich beim Aufbewahren rot färben. F: 18,4°. Kp_{12}: 136°. Löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Äther. — Wird durch Wasser leicht hydrolysiert. Liefert bei mehrstündiger Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 7-Chlor-cumaranon (Syst. Nr. 2385).

Amid $C_8H_8O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen des Chlorids mit Ammoniumcarbonat (MINTON, STEPHEN, *Soc.* 121, 1601). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149,5°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol.

[2-Chlor-phenoxy]-fumarsäure $C_{10}H_7O_5Cl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot C(CO_2H){:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *B.* 54, 916, 917). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 202—203° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure 8-Chlor-chromon-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 2619).

Diäthylester $C_{14}H_{15}O_5Cl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorfumarsäurediäthylester und Natrium-2-chlor-phenolat in siedendem Xylol (RUHEMANN, *B.* 54, 917). — Kp_{14}: 203—204°.

Phosphorsäure-bis-[2-chlor-phenylester], Bis-[2-chlor-phenyl]-phosphat $C_{12}H_9O_4Cl_2P = (C_6H_4Cl \cdot O)_2PO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-phenol mit Phosphoroxychlorid und nachfolgenden Verseifen mit warmer 20%iger Natronlauge (ZETZSCHE, NACHMANN, *Helv.* 9, 427). — Nadeln. F: 105—106° (korr.). — $NH_4C_{12}H_8O_4Cl_2P$. Nadeln (aus Wasser).

3-Chlor-phenol, m-Chlor-phenol $C_6H_5OCl = C_6H_4Cl \cdot OH$ (H 185; E I 99). Zur Darstellung aus diazotiertem 3-Chlor-anilin vgl. a. SIDGWICK, TURNER, *Soc.* 121, 2256; ROBERTS, T., *Soc.* 127, 2008; SEEKLES, *R.* 42, 76; RINKES, *R.* 42, 1092. — F: 31° (SEEKLES). E: 32,8° (RI.). Löslichkeit in Wasser und Benzol bei verschiedenen Temperaturen: SI., T.; zur Löslichkeit in Wasser vgl. a. KURODA, *Ar. Pth.* 112, 61; *C.* 1926 I, 3610. Neigt zur Bildung übersättigter Lösungen in Wasser (SI., T.). Koagulation von Proteinen durch 3-Chlor-phenol:

[1]) Unter vermindertem Druck? (BEILSTEIN-Redaktion.)

Cooper, Woodhouse, *Biochem. J.* **17**, 605. Kritische Lösungstemperatur in Wasser: 130,8° (Si., T.). Wärmetönung beim Mischen mit Benzol: Si., T. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 20°: Kuhn, Wassermann, *Helv.* **11**, 26.

H 185, Z. 17 v. o. statt „B. **11**, *116" lies „B.* **11**, *1161".*

Geschwindigkeit der Bildung von Chlorwasserstoff bei der Einw. von Wasserstoff und Nickel auf 3-Chlor-phenol in verd. Kalilauge: Kelber, *B.* **54**, 2259. 3-Chlor-phenol liefert beim Behandeln mit 3 Mol Brom in Kaliumbromid-Lösung 3-Chlor-2.4.6-tribrom-phenol; bei gelindem Erwärmen mit überschüssigem Brom in Gegenwart von etwas Eisenpulver erhält man 5-Chlor-2.3.4.6-tetrabrom-phenol (Kohn, Zandmann, *M.* **47**, 357, 362, 367). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: Francis, *Am. Soc.* **48**, 1633. Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° und nachfolgenden Bromieren eine Sulfonsäure, die beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in 3-Chlor-2.4-dibrom-phenol übergeht, und wenig 3-Chlor-2.4.6-tribrom-phenol (Hodgson, Kershaw, *Soc.* **1929**, 2918, 2923). Beim Erwärmen einer Lösung von 3-Chlor-phenol in Kalilauge mit überschüssiger Jod-Kaliumjodid-Lösung bildet sich 3-Chlor-2.4.6-trijod-phenol (Kohn, Z.). Beim Behandeln von in Alkohol gelöstem 3-Chlor-phenol mit Natriumnitrat und verd. Schwefelsäure unterhalb 25° (Ho., Moore, *Soc.* **127**, 1600) und bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,42) (de Kiewiet, Stephen, *Soc.* **1931**, 84; vgl. Uhlemann, *B.* **11**, 1161; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 143449; *C.* **1903** II, 320; *Frdl.* **7**, 93) entstehen 5-Chlor-2-nitro-phenol und 3-Chlor-4-nitro-phenol. Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und Eisessig auf dem Wasserbad hauptsächlich 5-Chlor-2.4-dinitro-phenol (Sané, Joshi, *Soc.* **125**, 2483). Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit rauchender Schwefelsäure (27% SO_3) bei 10—15°, Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) und rauchender Schwefelsäure und Wasserdampfdestillation 3-Chlor-2-nitro-phenol, 3-Chlor-2.4-dinitro-phenol und 3-Chlor-2.6-dinitro-phenol (Ho., M.; vgl. a. Ho., Beard, *Soc.* **127**, 498). Beim Behandeln von 3-Chlor-phenol mit 70%iger Salpetersäure in rauchender Schwefelsäure (27% SO_3) zuletzt unter Erwärmen bildet sich vorwiegend 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol (Ho., M.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120° und Erwärmen der entstandenen, durch Eintragen in Wasser isolierten Sulfonsäure mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) entsteht hauptsächlich 5-Chlor-3.4.6-trinitro-phenol-sulfonsäure-(2)(?) (Ho., M.; vgl. Ho., Kershaw, *Soc.* **1929**, 2918). Beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) auf 100° bildet sich die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 3021) (Schoepfle, van Natta, Clarkson, *Am. Soc.* **50**, 1172, 1174). Beim Behandeln mit Quecksilberacetat in Eisessig erhält man 5-Chlor-2.4-bis-acetoxymercuri-phenol (Syst. Nr. 2350) (Kalinowski, *Roczniki Chem.* **9**, 143; *C.* **1929** I, 2301).

Cl· O·SO₂ ·SO₃H
HO₃S· SO₂·O ·Cl

3-Chlor-phenol liefert beim Erhitzen mit Chloroform in Gegenwart von Calciumhydroxyd und Natriumcarbonat in Wasser 4-Chlor-salicylaldehyd und 2-Chlor-4-oxy-benzaldehyd (Hodgson, Jenkinson, *Soc.* **1927**, 1740); über das Mengenverhältnis zwischen diesen Aldehyden bei der Einw. von Chloroform oder Bromoform in siedender Natronlauge vgl. Ho., Je., *Soc.* **1929**, 469, 1641. Liefert beim Behandeln mit Chloroform und Brom und nachfolgenden Erhitzen mit 20%iger Natronlauge 4-Chlor-5-brom-salicylaldehyd (Ho., Je., *Soc.* **1928**, 2276). Geschwindigkeit der Reaktion des Natriumsalzes mit Äthyljodid in Alkohol bei 42,5°: Goldsworthy, *Soc.* **1926**, 1254. Beim Erhitzen von 3-Chlor-phenol mit 3 Mol Diphenylchlormethan auf 180° bildet sich 3-Chlor-2.4.6-tribenzhydryl-phenol (van Alphen, *R.* **46**, 802). Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat $C_2H_5 \cdot O \cdot MgI$ in Benzol: Tschelinzew, *Bl.* [4] **35**, 745. Reduziert Triphenylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure zu Triphenylmethan (Hardy, *Soc.* **1929**, 1007). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Benzoylchlorid zu [3-Chlor-phenyl]-benzoat bei 25°: Bernoulli, Goar, *Helv.* **9**, 755, 763. Beim Erhitzen mit 2-Chlor-benzoesäure und Natriummethylat in Methanol bei Gegenwart von wenig Kupferpulver und nachfolgenden Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht 1-Chlor-xanthon (Syst. Nr. 2467) (Dhar, *Soc.* **117**, 1067).

Physiologisches Verhalten: J. Boedler in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 144; vgl. a. Combs, Hele, *Biochem. J.* **20**, 610, 611. Kuroda, *Ar. Pth.* **112**, 63; *C.* **1926** I, 3610. Bactericide Wirkung: Cooper, Woodhouse, *Biochem. J.* **17**, 601; K., *Ar. Pth.* **112**, 61; *C.* **1926** I, 3610; *Bio. Z.* **169**, 286.

Nachweis durch Kupplung mit diazotiertem 4-Nitro-anilin und spektroskopische Untersuchung von schwach alkalischen Lösungen des entstandenen Azofarbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: Wales, Palkin, *Am. Soc.* **48**, 812.

Methyl-[3-chlor-phenyl]-äther, 3-Chlor-anisol $C_7H_7OCl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_3$ (H 185; E I 100). *B.* Beim Behandeln von 3-Chlor-phenol mit Dimethylsulfat und Alkalilauge (Schlubach, Mergenthaler, *B.* **58**, 2734). — Liefert beim Eintragen in ein Gemisch von Salpetersäure (D: 1,51) und konz. Schwefelsäure bei —15° und nachfolgenden Erwärmen auf

dem Wasserbad 3-Chlor-2.4.6-trinitro-anisol. — Einfluß auf den Schwefelstoffwechsel des Hundes: COMBS, HELE, *Biochem. J.* **20**, 610, 611.

Schwefelsäure-mono-[3-chlor-phenylester], Mono-[3-chlor-phenyl]-sulfat $C_6H_5O_4ClS = C_6H_4Cl\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Aus 3-Chlor-phenol und Chlorsulfonsäure in Pyridin + Chloroform (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* **161**, 494, 497, 499). — Wird durch Takadiastase in 3-Chlor-phenol und Schwefelsäure gespalten. — Kaliumsalz. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

4-Chlor-phenol, p-Chlor-phenol $C_6H_5OCl = C_6H_4Cl\cdot OH$ (H 186; E I 100). *B.* Zur Bildung durch Einleiten von Chlor in Phenol vgl. a. TAKAGI, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, S. 16; *C.* **1926** I, 182; TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 160; *C.* **1928** II, 767; zur Bildung durch Einw. von Sulfurylchlorid auf Phenol vgl. a. DURRANS, *Soc.* **121**, 47. Neben 2-Chlor-phenol bei der Einw. von Äthylhypochlorit auf Phenol in Tetrachlorkohlenstoff bei —20° (GOLDSCHMIDT, ENDRES, DIRSCH, *B.* **58**, 576) oder beim Behandeln von 2 Mol Phenol mit 1 Mol N.N'-Dichlor-harnstoff in verd. Salzsäure unter Kühlung (LICHOSCHERSTOW, Ж. **61**, 1021; *C.* **1930** I, 1294). — Zur technischen Darstellung durch Behandeln von Phenol mit Sulfurylchlorid vgl. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 4. Aufl. [Wien 1938], S. 98.

Physikalische Eigenschaften. F: 43° (DURRANS, *Soc.* **121**, 48). Kp_{760}: 219,75° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 292; *R.* **47**, 16). D_4^{78}: 1,247 (KERR, *Phil. Mag.* [7] **3**, 332; *C.* **1927** II, 388). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in absol. Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: LEY, *Ph. Ch.* **94**, 412. Teslaluminescenzspektrum: RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2436. Dielektr.-Konst. bei 58°: 9,46 (λ = 95 m) (KERR). Dipolmoment $\mu\times10^{18}$: 2,4 (verd. Lösung; Benzol) (WILLIAMS, *Phys. Z.* **29**, 684).

Löslichkeit in Wasser und Benzol bei verschiedenen Temperaturen: SIDGWICK, TURNER, *Soc.* **121**, 2258, 2259; zur Löslichkeit in Wasser vgl. a. KURODA, *Ar. Pth.* **112**, 61; *C.* **1926** I, 3610. Kritische Lösungstemperatur in Wasser: 129,0° (SI., TU., *Soc.* **121**, 2258, 2261; vgl. SI., ALDOUS, *Soc.* **119**, 1011). Koagulation von Proteinen durch 4-Chlor-phenol: COOPER, WOODHOUSE, *Biochem. J.* **17**, 605; CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 724. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. Azeotrope Gemische, die 4-Chlor-phenol enthalten, s. in untenstehender Tabelle. Dampfdruck von binären Gemischen mit Methanol, Benzol, Aceton und Essigsäuremethylester bei 20°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, LIELACHER, *M.* **46**, 295; vgl. WEI., *Z. anorg. Ch.* **152**, 336. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145; *C.* **1928** I, 167; in Gegenwart von Natronlauge oder Bicarbonat: TAKAGI, ISHIMASA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, S. 17; *C.* **1926** I, 182. Wärmetönung beim Mischen mit Benzol: SIDGWICK, TURNER, *Soc.* **121**, 2260. Potentiometrische Titration mit Natriumäthylat-Lösung bei 25°: BISHOP, KITTREDGE, HILDEBRAND, *Am. Soc.* **44**, 137. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 20°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 27; in Methanol-Wasser-Gemischen bei 18°: MIZUTANI, *Ph. Ch.* **118**, 331; in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 18°: MI., *Ph. Ch.* **118**, 326. Zur elektrolytischen Dissoziation in wäßr. Lösung vgl. MI., *Ph. Ch.* **118**, 326, 331.

4-Chlor-phenol enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% 4-Chlor-phenol	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% 4-Chlor-phenol
1.4-Dibrom-benzol [4])	215,05	35	Benzylacetat [1]) . .	226,5	ca. 55
Nitrobenzol [1]) . . .	219,9	ca. 92	β-Phenäthylalkohol [4])	227,7	52,5
2-Nitro-toluol [3]) . .	223,2	43	4-Methyl-acetophenon [4]) . . .	235,4	48
Naphthalin [4]) . . .	216,3	36,5	Acetamid [4]) . . .	231,7	67
d-Citronellol [3]) . . .	ca. 227,5	ca. 30	Methylbenzoat [3]) .	220,75	79
Geraniol [3])	ca. 230,7	ca. 10	Äthylbenzoat [4]) .	224,9	60
Menthol [1])	223,5	57,5	Propylbenzoat [3]) .	234,2	22
α-Terpineol [1]) . . .	225,7	49,8	Phenylessigsäureäthylester [3]) . .	233,0	27
Borneol [1])	222,5	52,5	Diäthylsuccinat [1]) . .	ca. 231,8	—
Bornylacetat [1]). . .	232,7	28			
Phenylacetat [3]) . .	ca. 220,5	ca. 77			

[1]) LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 292. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 155. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 19, 122. — [4]) L., *R.* **47**, 16, 18.

Chemisches Verhalten. 4-Chlor-phenol liefert bei der elektrolytischen Oxydation in 1n-Schwefelsäure an einer gekühlten Bleidioxyd-Anode als Hauptprodukte Chinon und Bernsteinsäure (FICHTER, ADLER, *Helv.* **9**, 279). Zur Abspaltung von Chlor als Chlorwasserstoff bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel vgl. noch KELBER, *B.* **54**, 2259. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4-Chlor-phenol in Eisessig unter Kühlung bildet sich 2.4-Dichlor-phenol (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 516). Liefert beim Schütteln mit 2 Mol Brom in Kaliumbromid-Lösung 4-Chlor-2.6-dibrom-phenol; bei der Einw. von überschüssiger Brom-Kaliumbromid-Lösung entsteht „Dibrom-p-chlorphenolbrom" $C_6H_3OClBr_3$ (Syst. Nr. 620) (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 101, 102, 106, 109; vgl. LAUER, *Am. Soc.* **48**, 442; SSUKNEWITSCH, BUDNITZKY, *J. pr.* [2] **138** [1933], 18). Bei gelindem Erwärmen mit überschüssigem Brom in Gegenwart von etwas Eisenpulver erhält man 4-Chlor-2.3.5.6-tetrabromphenol (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 228). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1633. Beim Behandeln einer Lösung von 4-Chlor-phenol in Natronlauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung bildet sich 4-Chlor-2.6-dijod-phenol (KOHN, Ro., *M.* **46**, 112). Liefert bei der Einw. von warmer rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) und nachfolgenden Methylierung 4-Chlor-anisol-sulfonsäure-(2) (Syst. Nr. 1551) (GAUNTLETT, SMILES, *Soc.* **127**, 2745); beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 100° bildet sich die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 3021) (SCHOEPFLE, VAN NATTA, CLARKSON, *Am. Soc.* **50**, 1172, 1173). Beim Behandeln mit Quecksilberacetat in Eisessig bildet sich 4-Chlor-2.6-bis-acetoxymercuri-phenol (Syst. Nr. 2350) (KALINOWSKI, *Roczniki Chem.* **9**, 144; *C.* **1929** I, 2301).

HO_3S; $O \cdot SO_2$; Cl; Cl; $SO_2 \cdot O$; SO_3H

Geschwindigkeit der Reaktion des Natriumsalzes mit Äthyljodid in Alkohol bei 42,5°: GOLDSWORTHY, *Soc.* **1926**, 1254. Wärmetönung bei der Einw. von 4-Chlor-phenol auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat $C_2H_5 \cdot O \cdot MgI$ in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 745. Bei der Einw. von Triphenylcarbinol in Essigsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure entstehen Triphenylmethan und ein öliges Produkt (HARDY, *Soc.* **1929**, 1007). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Benzoylchlorid zu [4-Chlor-phenyl]-benzoat bei 25°: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* **9**, 755, 763. Liefert mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan bei 120—130° [4-Chlor-phenyl]-benzoat und wenig 5-Chlor-2-oxy-benzophenon (HAYASHI, *J. pr.* [2] **123**, 298). Beim Erhitzen mit 2-Chlor-benzoesäure und Natriummethylat-Lösung bei Gegenwart von wenig Kupferpulver und nachfolgenden Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2-Chlor-xanthon (Syst. Nr. 2467) (DHAR, *Soc.* **117**, 1068). Bei der Umsetzung mit der äquimolekularen Menge Phosgen unter Zusatz von Antipyrin in nichtwäßrigem Medium bildet sich Chlorameisensäure-[4-chlor-phenylester] (OESPER, BROKER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 2609). Liefert mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid beim Schmelzen oder beim Erhitzen in Tetrachloräthan-Lösung auf 100—120° 5′-Chlor-2′-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) und wenig 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon (ULLMANN, CONZETTI, *B.* **53**, 831).

Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 144; vgl. a. COMBS, HELE, *Biochem. J.* **20**, 610, 611; SHIPLE, MULDOON, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **60**, 62; KURODA, *Ar. Pth.* **112**, 63; *C.* **1926** I, 3610. Giftwirkung auf Protozoen (Colpidium): WALKER, *Biochem. J.* **22**, 296. Bactericide Wirkung: COOPER, WOODHOUSE, *Biochem. J.* **17**, 601; COO., FORSTNER, *Biochem. J.* **18**, 944; KU., *Ar. Pth.* **112**, 61; *C.* **1926** I, 3610; *Bio. Z.* **169**, 286; CHEESEWORTH, COO., *J. phys. Chem.* **33**, 721; ENGELHARDT, *Bio. Z.* **190**, 222.

Verwendung zur Herstellung von nicht färbenden Schwefelderivaten, die zur Fixierung basischer Farbstoffe dienen können: BAYER & Co., D.R.P. 406675; *C.* **1925** I, 1670; *Frdl.* **14**, 1072; I. G. Farbenind., D.R.P. 436523; *C.* **1927** I, 188; *Frdl.* **15**, 1288. Herstellung eines festen, in Wasser leicht löslichen Präparats für pharmazeutische Zwecke: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 331583; *C.* **1921** II, 580; *Frdl.* **13**, 776.

Gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 375; *C.* **1927** II, 143). Nachweis als [4-Chlor-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther (F: 101,3°): LYMAN, REID, *Am. Soc.* **42**, 616, 619. Analysengang zum Nachweis in pharmazeutischen Präparaten: ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* **48**, 503; *C.* **1926** II, 76. Bestimmung durch Fällung mit überschüssiger 0,2 n-Bromid-Bromat-Lösung und Rücktitration mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat: DAY, TAGGART, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 545, 547; *C.* **1928** II, 88. Bestimmung neben 2-Chlor-phenol: TAKAGI, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, S. 15; *C.* **1926** I, 182. Prüfung auf Reinheit: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 301.

Methyl-[4-chlor-phenyl]-äther, 4-Chlor-anisol $C_7H_7OCl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_3$ (H 186; E I 101). *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-phenol mit Dimethylsulfat in Alkalilauge (INGOLD, SMITH, VASS, *Soc.* **1927**, 1248; KOHN, KRAMER, *M.* **49**, 151). Durch Einw. von salzsaurer

Kupfer(I)-chlorid-Lösung auf diazotiertes p-Anisidin (BRYDOWNA, *Roczniki Chem.* 7, 440; *C.* 1928 I, 2820). — Die von HENRY (*B.* 2, 710) und AUTENRIETH (*Ar.* 233, 31) aus Anisol und Phosphorpentachlorid dargestellten Präparate enthalten mindestens 10% 2-Chloranisol (HAYASHI, *J. pr.* [2] 123, 307).

Geschwindigkeit der Chlorierung bei Gegenwart von Salzsäure in Essigsäure verschiedener Konzentration bei 20°: BRADFIELD, JONES, *Soc.* 1928, 1006, 1007. Geschwindigkeit der Bromierung bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure in ca. 50%iger Essigsäure bei 20°: BRA., J., ORTON, *Soc.* 1929, 2816. Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 4-Chlor-2.6-dinitro-anisol (KOHN, KRAMER, *M.* 49, 154). Beim Behandeln mit kalter Chlorsulfonsäure bildet sich 4-Chlor-anisol-sulfonsäure-(2)-chlorid (Syst. Nr. 1551) (GAUNTLETT, SMILES, *Soc.* 127, 2745). Beim Behandeln mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erhält man 5-Chlor-2-methoxy-acetophenon und 5-Chlor-2-oxy-acetophenon (WITTIG, *B.* 57, 93). Bei der Kondensation mit α-Brom-isobutyrylbromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad entsteht neben anderen Produkten 5-Chlor-2.α-dioxy-isobutyrophenon (v. AUWERS, BAUM, LORENZ, *J. pr.* [2] 115, 90). Liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 120—130° 5-Chlor-2-oxy-benzophenon und [4-Chlor-phenyl]-benzoat (HAYASHI, *J. pr.* [2] 123, 297). Mit o-Toluylchlorid entsteht unter gleichen Bedingungen ausschließlich 5'-Chlor-2'-oxy-2-methyl-benzophenon, mit m-Toluylchlorid ausschließlich 5'-Chlor-2'-oxy-3-methyl-benzophenon (HA.).

Äthyl-[4-chlor-phenyl]-äther, 4-Chlor-phenetol $C_8H_9OCl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 187; E I 101). *B.* Aus p-Phenetidin durch Austausch von NH_2 gegen Cl (SWARTS, *J. Chim. phys.* 20, 76). — E: 20,9°; $D^{20,2}$: 1,1231; $n_\alpha^{20,2}$: 1,5206; $n_\beta^{20,2}$: 1,5374 (S.). — Geschwindigkeit der Chlorierung bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig bei 20°: BRADFIELD, JONES, *Soc.* 1928, 1007. Geschwindigkeit der Bromierung in ca. 50%iger Essigsäure bei 20°: B., J., ORTON, *Soc.* 1929, 2816.

Propyl-[4-chlor-phenyl]-äther $C_9H_{11}OCl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlorphenol und Propyljodid in alkal. Lösung (BRADFIELD, JONES, *Soc.* 1928, 1012). — Geschwindigkeit der Chlorierung in Gegenwart von Salzsäure in Eisessig bei 20°: B., J.

Isopropyl-[4-chlor-phenyl]-äther $C_9H_{11}OCl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Chlorphenol und Isopropyljodid in alkal. Lösung (BRADFIELD, JONES, *Soc.* 1928, 1012; B., J., ORTON, *Soc.* 1929, 2815). — Destilliert unter 1,5 mm Druck bei einer Badtemperatur von 73—75°; n_D^{25}: 1,5127 (B., J., O.). — Geschwindigkeit der Chlorierung in Gegenwart von Salzsäure in Eisessig bei 20°: B., J. Geschwindigkeit der Bromierung in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure in ca. 50%iger Essigsäure bei 20°: B., J., O.

Butyl-[4-chlor-phenyl]-äther $C_{10}H_{13}OCl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlorphenol und Butyljodid in alkal. Lösung (BRADFIELD, JONES, *Soc.* 1928, 1012). — Geschwindigkeit der Chlorierung in Gegenwart von Salzsäure in Eisessig bei 20°: B., J.

Isobutyl-[4-chlor-phenyl]-äther $C_{10}H_{13}OCl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Chlor-phenols und Isobutyljodid in Isobutylalkohol (BRADFIELD, JONES, *Soc.* 1928, 3081). — Destilliert unter 3 mm Druck bei einer Badtemperatur von 95—97°. n_D^{25}: 1,5090. — Geschwindigkeit der Chlorierung in Gegenwart von Salzsäure in Eisessig bei 20°: B., J.

4.4'-Dichlor-diphenyläther $C_{12}H_8OCl_2 = (C_6H_4Cl)_2O$ (E I 101). *B.* Aus diazotiertem 4'-Chlor-4-amino-diphenyläther nach SANDMEYER (LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* 1927, 1172). — Nadeln (aus Alkohol). F: 30°. — Liefert beim Erwärmen mit etwas mehr als 1 Mol Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure + Eisessig auf dem Wasserbad 4.4'-Dichlor-2-nitro-diphenyläther. Beim Erwärmen mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) bildet sich 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyläther.

[4-Chlor-phenyl]-acetat $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 187). Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 115—120° 5-Chlor-2-oxy-acetophenon (WITTIG, *B.* 57, 89; v. AUWERS, W., *B.* 57, 1275).

[4-Chlor-phenyl]-propionat $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlorphenol und Propionylchlorid (WITTIG, *A.* 446, 186). — Kp: 234—236°.

[4-Chlor-phenyl]-butyrat $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlorphenol und Butyrylchlorid (WITTIG, *A.* 446, 188). — Kp: 249—251°.

[4-Chlor-phenyl]-isobutyrat $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von 4-Chlor-phenol mit Isobuttersäure in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (v. AUWERS, BAUM, LORENZ, *J. pr.* [2] 115, 91). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 29°. Kp_{11}: 120°.

α-Brom-isovaleriansäure-[4-chlor-phenylester] $C_{11}H_{12}O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen von 4-Chlor-phenol mit inakt. α-Brom-

isovalerylbromid auf 160° (SKRAUP, BENG, *B.* 60, 948). — Kp_{15}: 170—171°. — Liefert beim Kochen mit trocknem Pyridin β.β-Dimethyl-acrylsäure-[4-chlor-phenylester], der auch beim Erhitzen im Wasserstoff-Strom auf 250° als Hauptprodukt entsteht. Verkohlt beim Erhitzen im Rohr auf 250° unter starker Bromwasserstoff-Entwicklung.

β.β-Dimethyl-acrylsäure-[4-chlor-phenylester] $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-[4-chlor-phenylester] beim Kochen mit trocknem Pyridin oder beim Erhitzen im Wasserstoff-Strom auf 250° (SKRAUP, BENG, *B.* 60, 948, 949). — Nicht rein erhalten. Kp_{15}: 155—156°. — Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 225—260° und nachfolgenden Kochen mit alkoh. Kalilauge 5-Chlor-2-oxy-acetophenon.

Fumarsäure-bis-[4-chlor-phenylester], Bis-[4-chlor-phenyl]-fumarat $C_{16}H_{10}O_4Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-phenol und Fumarsäure-dichlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 60, 1321). — Nadeln (aus Aceton). F: 178°. — Zerfällt beim Erhitzen in 4.4'-Dichlor-stilben und Kohlendioxyd.

Chlorameisensäure-[4-chlor-phenylester], [4-Chlor-phenyl]-chlorformiat $C_7H_4O_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot O\cdot COCl$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4-Chlor-phenol und Phosgen unter Zusatz von Antipyrin in nichtwäßrigem Medium (OESPER, BROKER, COOK, *Am. Soc.* 47, 2609). — Kp_{20}: 114°.

Carbhydroxamsäure-[4-chlor-phenylester] $C_7H_6O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* Analog Carbhydroxamsäurephenylester (S. 157) (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 127°.

4-Chlor-phenoxyessigsäure, O-[4-Chlor-phenyl]-glykolsäure $C_8H_7O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 187). *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-phenol mit Chloressigsäure in Natronlauge (MINTON, STEPHEN, *Soc.* 121, 1600; BEHAGHEL, *J. pr.* [2] 114, 297). — F: 154—155° (B.), 155—156° (M., St.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,6\times10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit ermittelt) (B.; B., ROLLMANN, *B.* 62, 2695).

Methylester $C_9H_9O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Methanol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* 121, 1600). — Öl. Kp: 177—180°[1]).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* 121, 1600). — Nadeln (aus Alkohol). F: 49°.

Chlorid $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-phenoxyessigsäure mit Thionylchlorid auf 60° (MINTON, STEPHEN, *Soc.* 121, 1600). — Erstarrt beim Abkühlen zu Nadeln von stechendem Geruch, die sich beim Aufbewahren rot färben. F: 18,8°. Kp_{17}: 142°. Löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Äther. — Wird durch Wasser leicht hydrolysiert. Liefert bei mehrstündiger Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 5-Chlor-cumaranon (Syst. Nr. 2385).

Amid $C_8H_8O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen des Chlorids mit Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbad (MINTON, STEPHEN, *Soc.* 121, 1601). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol.

[4-Chlor-phenoxy]-fumarsäure $C_{10}H_7O_5Cl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *B.* 54, 916, 918). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 211—212° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und kaltem Wasser. — Liefert bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure 6-Chlor-chromon-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 2619).

Diäthylester $C_{14}H_{15}O_5Cl = C_6H_4Cl\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorfumarsäurediäthylester und der Natriumverbindung des 4-Chlor-phenols in überschüssigem 4-Chlor-phenol bei 100—150° (RUHEMANN, *B.* 54, 918). — Öl. Kp_{12}: 199—200°.

Schwefelsäure-mono-[4-chlor-phenylester], Mono-[4-chlor-phenyl]-sulfat $C_6H_5O_4ClS = C_6H_4Cl\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-phenol mit Chlorsulfonsäure in Pyridin + Chloroform (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* 161, 494, 497, 499). — Wird durch Takadiastase in 4-Chlor-phenol und Schwefelsäure gespalten. — Kaliumsalz. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Solvenzien.

Phosphorsäure-mono-[4-chlor-phenylester], Mono-[4-chlor-phenyl]-phosphat $C_6H_6O_4ClP = C_6H_4Cl\cdot O\cdot PO_3H_2$ (H 188). *B.* Aus Phosphorsäure-[4-chlor-phenylester]-dichlorid beim Eintragen in 10%ige Natronlauge (ZETZSCHE, NACHMANN, *Helv.* 9, 425). — Krystalle (aus Alkohol).

Phosphorsäure-bis-[4-chlor-phenylester], Bis-[4-chlor-phenyl]-phosphat $C_{12}H_9O_4Cl_2P = (C_6H_4Cl\cdot O)_2PO_2H$ (H 188). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von 4-Chlor-phenol mit Phosphoroxychlorid, Destillieren des Reaktionsgemischs und Er-

[1]) Unter vermindertem Druck? (BEILSTEIN-Redaktion.)

wärmen des Rückstandes mit 20%iger Natronlauge (ZETZSCHE, NACHMANN, *Helv.* **9**, 425). — F: 133—135° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Wasser und verd. Salzsäure. — Fällt Gelatine und andere Eiweiß-Lösungen (Z., N., *Helv.* **9**, 425). Bildet ein in verd. Mineralsäuren schwer lösliches Eisen(III)-salz; die Reaktion kann zur Bestimmung von Fe''' dienen (Z., N., *Helv.* **9**, 422, 705, 979). — $Fe(C_{12}H_8O_4Cl_2P)_3$. Schwach gelbliches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (Z., N., *Helv.* **9**, 426). Wird durch Wasser und Alkalien in der Kälte langsam, in der Hitze schnell hydrolysiert. Löst sich sofort in konz. Salzsäure. Wird durch Schwefelwasserstoff in wäßr. Suspension, durch Harnstoff-Lösung oder durch Ammoniumrhodanid nicht verändert.

Phosphorsäure-tris-[4-chlor-phenylester], Tris-[4-chlor-phenyl]-phosphat $C_{18}H_{12}O_4Cl_3P = (C_6H_4Cl \cdot O)_3PO$ (H 188; E I 102). *B.* Beim Kochen von Triphenylphosphat mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Eisenspänen (DURRANS, *Soc.* **121**, 48). Zur Bildung aus 4-Chlor-phenol und Phosphoroxychlorid vgl. a. ZETZSCHE, NACHMANN, *Helv.* **9**, 425. — Krystalle (aus Alkohol). F: 113° (D.). — Liefert beim Behandeln mit 2n-alkoh. Natronlauge hauptsächlich 4-Chlor-phenol (D.).

Phosphorsäure-bis-[4-chlor-phenylester]-chlorid $C_{12}H_8O_3Cl_3P = (C_6H_4Cl \cdot O)_2POCl$ (H 188). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von 4-Chlor-phenol mit Phosphoroxychlorid (ZETZSCHE, NACHMANN, *Helv.* **9**, 425).

Phosphorsäure-[4-chlor-phenylester]-dichlorid $C_6H_4O_2Cl_3P = C_6H_4Cl \cdot O \cdot POCl_2$ (H 188; E I 102). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von 4-Chlor-phenol mit Phosphoroxychlorid (ZETZSCHE, NACHMANN, *Helv.* **9**, 425). — Kp_{11}: 142°. — Gibt beim Eintragen in 10%ige Natronlauge Mono-[4-chlor-phenyl]-phosphat.

Methyl-[2.3-dichlor-phenyl]-äther, 2.3-Dichlor-anisol $C_7H_6OCl_2$, s. nebenstehende Formel (E I 102). *B.* Aus diazotiertem 3-Chlor-2-amino-anisol nach SANDMEYER (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1928**, 192). — Tafeln (aus Alkohol). F: 33°.

2.4-Dichlor-phenol $C_6H_4OCl_2$, s. nebenstehende Formel (H 189; E I 103). *B.* Zur Bildung bei der Chlorierung von Phenol vgl. a. KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 590. Entsteht ferner aus äquimolekularen Mengen Phenol und N.N'-Dichlorharnstoff in verd. Salzsäure unter Kühlung (LICHOSCHERSTOW, Ж. **61**, 1021; *C.* **1930** I, 1294). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2-Chlor-phenol oder 4-Chlor-phenol in Eisessig unter Kühlung (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 516). — F: 43° (L.). Kp_{753}: 206—208° (K., SU., *M.* **46**, 590). Ist mit Wasserdampf in Gegenwart von Natronlauge nicht flüchtig (TAKAGI, ISHIMASA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, S. 17; *C.* **1926** I, 182).

Liefert bei der Einw. von überschüssigem Brom in sehr verd. Kaliumbromid-Lösung „2.4-Dichlor-6-brom-phenolbrom" $C_6H_2OCl_2Br_2$ (Syst. Nr. 620) (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 592; **48**, 202; vgl. LAUER, *Am. Soc.* **48**, 442; SSUKNEWITSCH, BUDNITZKY, *J. pr.* [2] **138** [1933], 18). Beim Erwärmen mit überschüssigem Brom in Gegenwart von etwas Eisenpulver erhält man 4.6-Dichlor-2.3.5-tribrom-phenol (K., DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 215). Beim Behandeln einer Lösung von 2.4-Dichlor-phenol in Natronlauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung bildet sich 4.6-Dichlor-2-jod-phenol (K., SU., *M.* **46**, 594). Geschwindigkeit der Reaktion des Natriumsalzes mit Äthyljodid in Alkohol bei 42,5°: GOLDSWORTHY, *Soc.* **1926**, 1254. 2.4-Dichlor-phenol liefert beim Schmelzen mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid bei 110—150° hauptsächlich 3'.5'-Dichlor-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (ULLMANN, CONZETTI, *B.* **53**, 832). — Giftwirkung auf Insektenlarven (Agriotes): TATTERSFIELD, ROBERTS, *C.* **1921** I, 232.

2.4.4'-Trichlor-diphenyläther $C_{12}H_7OCl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus diazotiertem 4.4'-Dichlor-2-amino-diphenyläther beim Behandeln mit Kupfer(I)-chlorid in salzsaurer Lösung (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 520). — Nadeln (aus Petroläther). F: 54—55°. Kp_{11}: 183°. — Liefert bei der Nitrierung je nach den Bedingungen 2.4.4'-Trichlor-2'-nitro-diphenyläther, 4.4'.6'-Trichlor-2.3'-dinitro-diphenyläther oder 4.4'.6'-Trichlor-2.5.3'-trinitro-diphenyläther.

2.5-Dichlor-phenol $C_6H_4OCl_2$, s. nebenstehende Formel (H 189; E I 103). *B.* Beim Erhitzen von 1.2.4-Trichlor-benzol mit methylalkoholischer Natronlauge auf 180—190° (AGFA, D.R.P. 349794; *C.* **1922** IV, 45; *Frdl.* **14**, 428). Aus 2-Fluor-1.4-dichlor-benzol durch Einw. von Natriummethylat-Lösung (DE CRAUW, *R.* **48**, 1063). — Liefert bei der Chlorierung bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig 2.4.5-Trichlor-phenol (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 517). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) in Chloroform unter Kühlung je nach den Mengenverhältnissen 2.5-Dichlor-4-nitro-phenol oder 3.6-Dichlor-2.4-dinitro-phenol (FRIES, *A.* **454**, 247; BUCHLER,

Dissert. [Braunschweig 1925], S. 74, 75). Bei aufeinanderfolgender Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure, Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) in rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) und Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf erhält man 3.6-Dichlor-2-nitro-phenol (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2922).

Methyl-[2.5-dichlor-phenyl]-äther, 2.5-Dichlor-anisol $C_7H_6OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$ (H 190; E I 103). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung mit Wasser 3.6-Dichlor-2.4-dinitro-anisol (HOLLEMAN, *R.* **40**, 464 Anm.).

2.6-Dichlor-phenol $C_6H_4OCl_2$, s. nebenstehende Formel (H 190; E I 103). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes der Phenolsulfonsäure-(4) unterhalb 25° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure und Wasserdampf (TANAKA, KUTANI, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 541, S. 37; *C.* **1927** II, 51). — F: 65° (TA., KU.). Ist mit Wasserdampf in Gegenwart von Natronlauge oder Bleicarbonat nicht flüchtig (TAKAGI, ISHIMASA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, S. 17; *C.* **1926** I, 182).

3.4-Dichlor-phenol $C_6H_4OCl_2$, s. nebenstehende Formel (H 190; E I 103). *B.* Aus 4-Fluor-1.2-dichlor-benzol beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung (DE CRAUW, *R.* **48**, 1063). — *Darst.* aus diazotiertem 3.4-Dichlor-anilin: British Dyestuffs Corp., HODGSON, E. P. 200714; *C.* **1925** II, 2297; vgl. H., KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2922. — Nadeln (aus Petroläther). F: 65° (H., K.). — Liefert bei der Chlorierung bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig 2.3.4-Trichlor-phenol als Hauptprodukt (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 514, 523). Gibt bei aufeinanderfolgender Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure, Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) in rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) und Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf 3.4-Dichlor-2-nitro-phenol (H., K.). Kondensiert sich mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Borsäure und 100%iger oder rauchender Schwefelsäure (5% SO_3) bei 200° zu 2-Chlor-1.4-dioxy-anthrachinon (The Newport Co., D.R.P. 491878; *Frdl.* **16**, 1268).

Methyl-[3.4-dichlor-phenyl]-äther, 3.4-Dichlor-anisol $C_7H_6OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$ (E I 103). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung mit Wasser 3.4-Dichlor-2.6-dinitro-anisol (HOLLEMAN, *R.* **40**, 464 Anm.).

3.5-Dichlor-phenol $C_6H_4OCl_2$, s. nebenstehende Formel (H 190; E I 103). *B.* Zur Bildung aus diazotiertem 3.5-Dichlor-anilin vgl. a. HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1927**, 2217. — F: 68° (HOLLEMAN, *R.* **40**, 461 Anm.). Ist bei Atmosphärendruck fast unzersetzt destillierbar (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 232). — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig unter Kühlung 3.5-Dichlor-2.4.6-tribrom-phenol (KO., PF.). Beim Behandeln von in Kalilauge gelöstem 3.5-Dichlor-phenol mit Jod-Kaliumjodid-Lösung bildet sich 3.5-Dichlor-2.4.6-trijod-phenol (KO., PF.). Beim Erhitzen mit Natriumnitrat in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhält man 3.5-Dichlor-2-nitro-phenol und 3.5-Dichlor-4-nitro-phenol (HODGSON, W., *Soc.* **1927**, 2218; **1928**, 331). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und Schütteln des Reaktionsgemischs mit Kalilauge entstehen 4.6-Dichlor-2-oxy-acetophenon und 2.6-Dichlor-4-oxy-acetophenon (v. AUWERS, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 64).

Methyl-[3.5-dichlor-phenyl]-äther, 3.5-Dichlor-anisol $C_7H_6OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$ (H 190; E I 103). F: 39° (HOLLEMAN, *R.* **40**, 461 Anm.). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) 3.5-Dichlor-2.4-dinitro-anisol.

[3.5-Dichlor-phenyl]-acetat $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 38° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2078). Kp_9: 125° (v. AUWERS, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 65).

2.3.4-Trichlor-phenol $C_6H_3OCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine kalte Lösung von 3.4-Dichlor-phenol in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 514, 523). Beim Erhitzen von 2.3.4-Trichlor-anisol mit 48%iger Bromwasserstoffsäure auf 180° bis 190° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 744). Beim Verkochen von diazotiertem 2.3.4-Trichlor-anilin (H., *R.* **39**, 743). Beim Diazotieren von p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dichlor-3-amino-phenylester] mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure bei 20°, Eintragen der Diazoniumsulfat-Lösung in salzsaure Kupfer(I)-chlorid-Lösung und nachfolgendem Kochen mit Piperidin (G., TU., SH., *Soc.* **1929**, 513, 522). — Nadeln (durch Sublimation). F: 80—81° (G., TU., SH.), 83,5° (unkorr.) (TIESSENS, *R.* **48**, 1068). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,5 \times 10^{-8}$ (TIE.). — Das Benzoat schmilzt bei 141° (H.), 143° (G., TU., SH.).

Methyl-[2.3.4-trichlor-phenyl]-äther, 2.3.4-Trichlor-anisol $C_7H_5OCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben 2.3.6-Trichlor-phenol beim Erhitzen von 1.2.3.4-Tetrachlor-benzol mit

0,5 n-Natriummethylat-Lösung auf 180° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 742, 743). — Öl. Nicht rein erhalten. — Liefert beim Erhitzen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure auf 180—190° 2.3.4-Trichlor-phenol.

2.3.5-Trichlor-phenol $C_6H_3OCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.3.5-Trichlor-anisol beim Erhitzen von 1.2.3.5-Tetrachlor-benzol mit 0,5 n-Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 180° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 739). Beim Erhitzen von 2.3.5-Trichlor-anisol mit Bromwasserstoffsäure (HOLLEMAN, *R.* **39**, 740). Durch Diazotieren von 2.3.5-Trichlor-anilin in schwefelsaurer Lösung und Eintragen der Diazoniumsalz-Lösung in siedende 70%ige Schwefelsäure unter Durchleiten von Wasserdampf (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2921). — F: 62° (HODGSON, K.; TIESSENS, *R.* **48**, 1068). Gelbildung beim Abkühlen einer sehr verdünnten wäßrigen Lösung: HODG., K. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,0\times10^{-8}$ (T.). — Das Benzoat schmilzt bei 103° (HOLLEMAN).

OH, Cl, Cl, Cl

Methyl-[2.3.5-trichlor-phenyl]-äther, 2.3.5-Trichlor-anisol $C_7H_5OCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben 2.3.5-Trichlor-phenol beim Erhitzen von 1.2.3.5-Tetrachlor-benzol mit 0,5 n-Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 180° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 739). Aus 2.3.5-Trichlor-phenol und Dimethylsulfat in 20%iger Natronlauge (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2921; vgl. a. HOLLEMAN, *R.* **39**, 740). Man reduziert 3-Chlor-2-nitro-anisol mit Zinn und konz. Salzsäure und ersetzt in dem erhaltenen nicht näher beschriebenen 3.5-Dichlor-2-amino-anisol die Aminogruppe durch Chlor (HODGSON, K., *Soc.* **1929**, 2917, 2919). — Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Aceton). F: 82° (HOLLEMAN), 84° (HODGSON, K.). Leicht löslich in Aceton (HOLLEMAN).

2.3.6-Trichlor-phenol $C_6H_3OCl_3$, s. nebenstehende Formel (H 190 als 2.3.5- oder 2.3.6-Trichlor-phenol beschrieben). *B.* Neben 2.3.4-Trichlor-anisol beim Erhitzen von 1.2.3.4-Tetrachlor-benzol mit 0,5 n-Natriummethylat-Lösung auf 180° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 742). Aus diazotiertem 2.3.6-Trichlor-anilin durch Zersetzung mit siedender Kupfersulfat-Natriumsulfat-Lösung (TIESSENS, *R.* **48**, 1067). — Nadeln (aus Ligroin oder Petroläther). F: 55° (H.), 58° (T.). Riecht penetrant (T.). Löslich in Benzol (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,3\times10^{-7}$ (T.). — Das Benzoat schmilzt bei 90° (H.).

OH, Cl, Cl, Cl

Methyl-[2.3.6-trichlor-phenyl]-äther, 2.3.6-Trichlor-anisol $C_7H_5OCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben 3.4-Dichlor-2-nitro-anisol beim Erhitzen von 2.3.6-Trichlor-1-nitrobenzol mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 76). — Prismen (aus Alkohol). F: 42,8°.

2.4.5-Trichlor-phenol $C_6H_3OCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5-Fluor-1.2.4-trichlor-benzol mit Natriummethylat-Lösung (DE CRAUW, *R.* **48**, 1065). Aus 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol beim Erhitzen mit überschüssigen Alkalihydroxyden und Alkoholen unter Druck auf höhere Temperatur (AGFA, D.R.P. 349794; *C.* **1922** IV, 45; *Frdl.* **14**, 428) oder, neben 2.4.5-Trichlor-anisol, beim Erhitzen mit 0,5 n-Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 180° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 737, 738). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2.5-Dichlor-phenol in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 517). Durch Diazotieren von 2.4.5-Trichlor-anilin mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure bei 20° und nachfolgendes Kochen mit Wasser (G., TU., SH., *Soc.* **1929**, 517). Beim Behandeln von diazotiertem 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4)-[4.6-dichlor-3-amino-phenylester] mit Kupfer(I)-chlorid in salzsaurer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Piperidin (G., TU., SH., *Soc.* **1929**, 514, 516). — Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Ligroin). F: 64—65° (AGFA), 66° (HOLLEMAN; DE CRAUW), 66—67° (GROVES, TURNER, SHAW), 68° (TIESSENS, *R.* **48**, 1068). Sublimierbar (G., TU., SH.). Schwer löslich in kaltem Wasser (AGFA). Flüchtig mit Wasserdampf (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,3\times10^{-8}$ (TIE.). — Das Benzoat schmilzt bei 91—92° (G., TU., SH.), 92° (H.). — Kaliumsalz. Schwer löslich (G., TU., SH.).

OH, Cl, Cl, Cl

Methyl-[2.4.5-trichlor-phenyl]-äther, 2.4.5-Trichlor-anisol $C_7H_5OCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol beim Erhitzen mit methylalkoholischer Natronlauge auf 140—150° oder mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge auf 170—180° (AGFA, D.R.P. 411052; *C.* **1925** I, 2411; *Frdl.* **15**, 194) oder, neben 2.4.5-Trichlor-phenol, beim Erhitzen mit 0,5 n-Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 180° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 737). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70° (H.), 75° (AGFA). Leicht löslich in Aceton (H.).

Äthyl-[2.4.5-trichlor-phenyl]-äther, 2.4.5-Trichlor-phenetol $C_8H_7OCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol mit alkoh. Natronlauge auf 170° bis 180° (AGFA, D.R.P. 411052; *C.* **1925** I, 2411; *Frdl.* **15**, 194). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95°.

2.4.6-Trichlor-phenol $C_6H_3OCl_3$, s. nebenstehende Formel (H 190; E I 103). *B.* Beim Erwärmen von Phenol mit der berechneten Menge Salzsäure und 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (MARSH, *Soc.* **1927**, 3164). Aus 2 Mol Phenol und 3 Mol N.N'-Dichlor-harnstoff in verd. Salzsäure unter Kühlung (LICHOSCHERSTOW, Ж. **61**, 1022; *C.* **1930** I, 1294). In geringer Menge beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes der Phenol-sulfonsäure-(4) unterhalb 25° (TANAKA, KUTANI, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 541, S. 37; *C.* **1927** II, 51).

E I 103, Z. 5 v. u. statt „o- und p-Phenolsulfonsäure" lies „Phenolsulfonsäure".

F: 67° (BERNOULLI, GOAR, *Helv.* **9**, 763; LICHOSCHERSTOW, Ж. **61**, 1022; *C.* **1930** I, 1294), 69° (TIESSENS, *R.* **48**, 1068). Ist mit Wasserdampf in Gegenwart von Natronlauge und Bleicarbonat nicht flüchtig (TAKAGI, ISHIMASA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, S. 17; *C.* **1926** I, 182). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,9\times10^{-7}$ (TIE.).

Bei 24-stdg. Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von 2.4.6-Trichlor-phenol in Eisessig entstehen geringe Mengen Oxalsäure (HUNTER, MORSE, *Am. Soc.* **48**, 1619). Liefert mit Chromsäure in Eisessig bei 30—40° außer 2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4) (vgl. H 191) 6-Chlor-2-[2.4.6-trichlor-phenoxy]-benzochinon-(1.4) (H., MORSE); diese Verbindung entsteht auch beim Behandeln von 2.4.6-Trichlor-phenol mit Bleidioxyd in Eisessig und wird bei der Oxydation mit Bleidioxyd bei Gegenwart von Natriumsulfat in Benzol als Hauptprodukt neben geringeren Mengen 2.6-Bis-[2.4.6-trichlor-phenoxy]-benzochinon-(1.4) und wenig 2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4) erhalten (H., MORSE). Bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 270° entsteht hauptsächlich Phenol (MAILHE, *Caoutch. Guttap.* **18**, 10909; *C.* **1921** III, 467). Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Brom in Gegenwart von Eisenpulver 2.4.6-Trichlor-3.5-dibrom-phenol (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 212). Zur Umsetzung mit überschüssigem Brom in „Trichlorphenolbrom" vgl. KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 350; vgl. hierzu LAUER, *Am. Soc.* **48**, 442; SSUKNEWITSCH, BUDNITZKY, *J. pr.* [2] **138** [1933], 18. Das Natriumsalz liefert beim Erwärmen mit Jod in Aceton auf 45—50°, beim Kochen mit Jod in Benzol oder beim Aufbewahren mit Jod-Kaliumjodid-Lösung eine amorphe Verbindung $(C_6H_2OCl_2)_x$ (vgl. E I 6, 104) (HUNTER, SEYFRIED, *Am. Soc.* **43**, 154). Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat $C_2H_5\cdot O\cdot MgI$ in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 745. Geschwindigkeit der Umsetzung mit Benzoylchlorid zu [2.4.6-Trichlor-phenyl]-benzoat bei 25° und 85°: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* **9**, 756, 757.

Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 145. — Der an Jodoform erinnernde Geruch ist noch wahrnehmbar, wenn mit dem Dampf gesättigte Luft 10000fach verdünnt wird (DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* **19**, 456; *C.* **1929** I, 1122). Baktericide Wirkung: CAIUS, KAMAT, NAIDU, *C.* **1928** I, 1538; C., N., JANG, *C.* **1929** II, 56. — Das Benzoat schmilzt bei 70° (BERNOULLI, GOAR, *Helv.* **9**, 763), bei 74° (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2056).

Natriumsalz: $NaC_6H_2OCl_3$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton (HUNTER, SEYFRIED, *Am. Soc.* **43**, 154). Wird beim Erhitzen auf 220° nicht verändert. — $NaC_6H_2OCl_3+H_2O$. Ist an der Luft beständig (H., S.). — Silbersalz. Wird beim Abkühlen mit Kohlendioxyd-Äther-Gemisch fast farblos; die Farbe kehrt bei Zimmertemperatur zurück (H., WOOLLETT, *Am. Soc.* **43**, 145).

Methyl-[2.4.6-trichlor-phenyl]-äther, 2.4.6-Trichlor-anisol $C_7H_5OCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot CH_3$ (H 192). *B.* Beim Kochen von Anisol mit überschüssigem käuflichem Sulfurylchlorid (DURRANS, *Soc.* **123**, 1425). Aus 2.4.6-Trichlor-phenol und Dimethylsulfat in 15%iger Kalilauge (KOHN, HELLER, *M.* **46**, 95). — Nadeln (aus Alkohol). Monoklin (HLAWATSCH, *M.* **46**, 356). D: 1,640 (HL.). — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure 2.4.6-Trichlor-3.5-dinitro-anisol (K., HE.).

[2.4.6-Trichlor-phenyl]-acetat $C_8H_5O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 192). Krystalle (aus Ligroin). F: 49—51° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **464**, 310 Anm.). — Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130—150° erfolgt keine Umlagerung.

Phosphorsäure-bis-[2.4.6-trichlor-phenylester]-chlorid $C_{12}H_4O_3Cl_7P = (C_6H_2Cl_3\cdot O)_2POCl$. *B.* Durch Erwärmen von 2.4.6-Trichlor-phenol mit Phosphorpentachlorid in Benzol auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 106). — Krystalle (aus Benzol). F: 126—129°. — Zersetzt sich bei der Einw. von Luftfeuchtigkeit.

3.4.5-Trichlor-phenol $C_6H_3OCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.4.5-Trichlor-anisol mit 66%iger Bromwasserstoffsäure in Eisessig (KOHN, KRAMER, *M.* **49**, 161, 164). Aus diazotiertem 3.4.5-Trichlor-anilin durch Verkochen mit Wasser (HOLLEMAN, *R.* **39**, 740; AGFA, D. R. P. 367362; *C.* **1923** II, 1254; *Frdl.* **14**, 979). — Nadeln (aus Petroläther). F: 101° (TIESSENS, *R.* **48**, 1068), 99—100° (AGFA), 91° (KO., KR.). Kp_{748}: 271—277° (unkorr.) (KO., KR.). Mit Wasserdampf flüchtig (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:

$4,5\times10^{-8}$ (T.). — Liefert bei der Einw. von überschüssigem Brom 3.4.5-Trichlor-2.6-dibrom-phenol (Ko., Kr.). Das Benzoat schmilzt bei 118—119° (H.), 120° (Ko., Kr.).

Methyl-[3.4.5-trichlor-phenyl]-äther, 3.4.5-Trichlor-anisol $C_7H_5OCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge beim Verkochen von diazotiertem 3.4.5-Trichlor-2-amino-anisol (Kohn, Kramer, *M.* **49**, 161, 163). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63°. Kp: 256° bis 261°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure 3.4.5-Trichlor-2.6-dinitro-anisol.

2.3.4.5-Tetrachlor-phenol $C_6H_2OCl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.3.5.6-Tetrachlor-phenol beim Erhitzen von Pentachlorbenzol mit 0,5 n-Natrium-methylat-Lösung im Rohr auf 180° (Holleman, *R.* **39**, 746, 747). Beim Verkochen von diazotiertem 3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-phenol (Bureš, Havlínová, *Č. čsl. Lékárn.* **9**, 154; *C.* **1929** II, 1403). — Nadeln (aus Petroläther oder durch Sublimation). F: 116° (B., Ha.; Tiessens, *R.* **48**, 1068). Leicht löslich in verd. Methanol, Benzol und Petroläther (B., Ha.). Flüchtig mit Wasserdampf (B., Ha.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,1\times10^{-7}$ (T.). — Das Benzoat schmilzt bei 110° (H., *R.* **39**, 748; **40**, 318).

OH, Cl, Cl, Cl, Cl (Formel)

Methyl-[2.3.4.5-tetrachlor-phenyl]-äther, 2.3.4.5-Tetrachlor-anisol $C_7H_4OCl_4 = C_6HCl_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Verkochen von diazotiertem 3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-anisol (Bureš, Havlínová, *Č. čsl. Lékárn.* **9**, 134; *C.* **1929** II, 1403). — Krystalle (aus Methanol). F: 83°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Methanol, Alkohol und Benzol. Flüchtig mit Wasserdampf.

2.3.4.6-Tetrachlor-phenol $C_6H_2OCl_4$, s. nebenstehende Formel (H 193). *B.* Bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf trocknes Natriumphenolat (Durrans, *Soc.* **121**, 45, 47). — *Darst.* durch Chlorierung von 2.4.6-Trichlor-phenol in Gegenwart von Jod: Kohn, Pfeifer, *M.* **48**, 233. — Nadeln (aus Eisessig). F: 67—68° (Holleman, *R.* **40**, 318), 67—69° (K., Pf.), 70° (Fries, Auffenberg, *B.* **53**, 70; F., *A.* **454**, 190; Tiessens, *R.* **48**, 1068). Unlöslich in Sodalösung, leicht löslich in Natronlauge (D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,2\times10^{-6}$ (T.). — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Gegenwart von Eisenpulver 2.4.5.6-Tetrachlor-3-brom-phenol (K., Pf.). Physiologisches Verhalten: J. Boedler in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 145. — Das Benzoat schmilzt bei 108° (Holleman), bei 116° (Fries, Auffenberg; Durrans).

OH, Cl, Cl, Cl, Cl (Formel)

Methyl-[2.3.4.6-tetrachlor-phenyl]-äther, 2.3.4.6-Tetrachlor-anisol $C_7H_4OCl_4 = C_6HCl_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 193). *B.* Beim Behandeln von 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol mit Dimethylsulfat und Kalilauge (Kohn, Pfeifer, *M.* **48**, 231, 234). — Prismen (aus Alkohol). F: 60°. Unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbar. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure 2.4.5.6-Tetrachlor-3-nitro-anisol.

2.3.5.6-Tetrachlor-phenol $C_6H_2OCl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.3.4.5-Tetrachlor-phenol beim Erhitzen von Pentachlorbenzol mit 0,5 n-Natrium-methylat-Lösung im Rohr auf 180° (Holleman, *R.* **39**, 746). Beim Diazotieren von 2.3.5.6-Tetrachlor-anilin in konz. Schwefelsäure und Erhitzen der Diazoniumsalz-Lösung auf 170—180° (H., *R.* **39**, 747). — Krystalle (aus Petroläther). F: 115° (H., *R.* **39**, 747; Tiessens, *R.* **48**, 1068). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,3\times10^{-6}$ (T.). — Das Benzoat schmilzt bei 136° (H., *R.* **40**, 318).

OH, Cl, Cl, Cl, Cl (Formel)

Methyl-[2.3.5.6-tetrachlor-phenyl]-äther, 2.3.5.6-Tetrachlor-anisol $C_7H_4OCl_4 = C_6HCl_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.4.6-Tetrachlor-1-nitro-benzol mit 0,1 n-Natrium-methylat-Lösung auf dem Wasserbad (Berckmans, Holleman, *R.* **44**, 858). Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-phenol und Dimethylsulfat in warmer alkalischer Lösung (H., *R.* **39**, 747). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88° (H.), 89—90° (B., H.).

Pentachlorphenol $C_6HOCl_5 = C_6Cl_5 \cdot OH$ (H 194; E I 104). *B.* Neben Pentachloranisol beim Erhitzen von Hexachlorbenzol mit 0,5 n-Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 180° (Holleman, *R.* **39**, 749). Bei 80-stdg. Erhitzen von Hydrochinon mit der 50-fachen Menge Chlorsulfonsäure auf 150—160° (Pollak, Gebauer-Fülnegg, *M.* **47**, 111, 116). Bei 1-stdg. Erhitzen von Pyrogallol mit der 10-fachen Menge Chlorsulfonsäure auf 150° oder bei 9-stdg. Erhitzen von Phloroglucin mit der 50-fachen Menge Chlorsulfonsäure auf 150—160° (P., G.-F., *M.* **47**, 552, 554). Beim Erhitzen von Pyrogallol-disulfonsäure-(4.6) oder ihrem Dichlorid mit Thionylchlorid im Rohr auf 100° bzw. 130° (P., G.-F., *M.* **47**, 543, 556, 557). — Krystalle (aus Alkohol oder durch Sublimation). F: 186° (H.), 189° (P., G.-F., *M.* **47**, 116, 553). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,5\times10^{-6}$ (Tiessens, *R.* **48**, 1068). — Physio-

logisches Verhalten: J. BOEDLER, in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 146.

Methyl-pentachlorphenyl-äther, 2.3.4.5.6-Pentachlor-anisol $C_7H_3OCl_5 = C_6Cl_5 \cdot O \cdot CH_3$ (H 195). *B.* Neben Pentachlorphenol beim Erhitzen von Hexachlorbenzol mit 0,5 n-Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 180° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 749). Beim Erhitzen von Pentachlornitrobenzol mit 0,1n-Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (BERCKMANS, HOLLEMAN, *R.* **44**, 859). Durch Methylierung von Pentachlorphenol mit Diazomethan oder mit Dimethylsulfat und Kalilauge (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 116). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104—105° (B., H.), 106,5° (P., G.-F.).

Chlormethyl-pentachlorphenyl-äther $C_7H_2OCl_6 = C_6Cl_5 \cdot O \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Anisol-sulfochlorid-(4) mit Thionylchlorid im Rohr auf 250° (POLLAK, RUDICH, *M.* **48**, 214, 223). — Krystalle (aus Eisessig). F: 214°. Sublimierbar. Unlöslich in Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Äther, löslich in warmem Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester und in kaltem Schwefelkohlenstoff und Xylol. — Bleibt beim Kochen mit wäßr. Ammoniak oder Kalilauge unverändert. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 200° Pentachlorphenol. [MATERNE]

c) Brom-Derivate des Phenols.

2-Brom-phenol, o-Brom-phenol $C_6H_5OBr = C_6H_4Br \cdot OH$ (H 197; E I 104). *B.* Aus Phenol und Brom in Pyridin bei 0°, neben 4-Brom-phenol und 2.4.6-Tribrom-phenol; Ausbeute: 64% (SKRAUP, BEIFUSS, *B.* **60**, 1077). Aus Phenol und Natriumhypobromit in verd. Natronlauge unter Kühlung; Ausbeute 62,5% (SK., B.). Neben 4-Brom-phenol beim Behandeln von Phenol mit 0,5 Mol N.N'-Dichlor-harnstoff und 1 Mol Kaliumbromid in Wasser (LICHOSCHERSTOW, Ж. **61**, 1025; *C.* **1930** I, 1294). — *Darst.* Aus Phenol-disulfonsäure-(2.4) durch Einw. von Brom in Natronlauge und folgende Wasserdampfdestillation (HUSTON, BALLARD, *Org. Synth.* **14** [1934], 14).

Liefert beim Schütteln mit Wasserstoff in Kalilauge in Gegenwart von Nickel Phenol (KELBER, *B.* **54**, 2259); Geschwindigkeit dieser Reaktion: K. Geschwindigkeit der Reduktion durch Jodwasserstoff in Eisessig bei 78°: SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, *Soc.* **125**, 1319. Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1633. Bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Mineralsäuren entsteht 2-Brom-4-nitroso-phenol (Syst. Nr. 671) (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 2262). Über das Mengenverhältnis von 3-Brom-salicylaldehyd und 3-Brom-4-oxy-benzaldehyd bei der Einw. von Chloroform oder Bromoform in Natronlauge nach REIMER-TIEMANN vgl. HODGSON, JENKINSON, *Soc.* **1929**, 1641. 2-Bromphenol gibt beim Erhitzen mit 2-Chlor-benzoesäure in Natriummethylat-Lösung bei Gegenwart einer Spur Kupferpulver auf ca. 160—220° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4-Brom-xanthon (Syst. Nr. 2467) (DHAR, *Soc.* **117**, 1070). — Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung von schwach alkalischen Lösungen des entstehenden Farbstoffs: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* **48**, 812. — $Pb(O \cdot C_6H_4Br)_2 + HO \cdot Pb \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Brom-phenol mit basischem Bleiacetat in Wasser bei 35° (GIBSON, MATTHEWS, *Soc.* **1928**, 601). Niederschlag. Beginnt bei 255° zu schmelzen und verkohlt bei weiterem Erhitzen. Schwer löslich in Chloroform, Alkohol und Olivenöl. Löslich in warmer Natronlauge unter Zersetzung; leicht löslich in verd. Essigsäure.

Methyl-[2-brom-phenyl]-äther, 2-Brom-anisol $C_7H_7OBr = C_6H_4Br \cdot O \cdot CH_3$ (H 197). *B.* Beim Behandeln von 2-Brom-phenol mit Dimethylsulfat in verd. Kalilauge (SHOESMITH, CONNOR, *Soc.* **1927**, 2233; DORAN, *Am. Soc.* **51**, 3449). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Brom auf Anisol in Gegenwart von Eisen (PFEIFFER, WIZINGER, *A.* **461**, 145). — Kp_{760}: 220° (BRAND, HOFFMANN, *B.* **53**, 816); Kp_{11}: 90—91° (BR., KRANZ, *J. pr.* [2] **115**, 155). D_4^{20}: 1,5018; n_α^{20}: 1,5669; n_D^{20}: 1,5725; n_β^{20}: 1,5870 (BR., KR.). — Die Magnesiumverbindung gibt beim Behandeln mit Tellurtetrachlorid in absol. Äther unter Kühlung, nachfolgenden Zersetzen mit Wasser und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid in siedender wäßriger Lösung Tris-[2-methoxy-phenyl]-telluroniumjodid und 2.2'-Dimethoxy-diphenyltellurdibromid (Syst. Nr. 553) (LEDERER, *B.* **53**, 2343). Bei der Einw. von Tellurdibromid auf die Magnesiumverbindung in absol. Äther unter Kühlung entstehen 2.2'-Dimethoxy-diphenyltellurid und 2.2'-Dimethoxy-diphenyl (LE., *B.* **53**, 712). 2-Brom-anisol gibt beim Erhitzen mit 2-Amino-benzaldehyd in Nitrobenzol bei Gegenwart von Soda und wenig Kupferpulver auf 220° 2'-Methoxy-2-formyl-diphenylamin (JENSEN, RETHWISCH, *Am. Soc.* **50**, 1146). — Einfluß auf den Schwefelstoffwechsel des Hundes: COOMBS, HELE, *Biochem. J.* **20**, 610, 611.

[β-Brom-äthyl]-[2-brom-phenyl]-äther $C_8H_8OBr_2 = C_6H_4Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (H 197). Nadeln oder Blättchen (aus Petroläther). F: 35—36° (v. AUWERS, *A.* **415**, 148).

3-Brom-phenol, m-Brom-phenol $C_6H_5OBr = C_6H_4Br \cdot OH$ (H 198; E I 105). Zur Darstellung aus 3-Brom-anilin durch Diazotieren und Verkochen vgl. DORAN, *Am. Soc.* **51**, 3448. — Kp: 237° (SIDGWICK, TURNER, *Soc.* **121**, 2261); Kp_{12}: 125—127° (SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, *Soc.* **125**, 1318). — Gibt bei der Einw. von 2 Mol Brom in Eisessig 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol, 2.3.4-Tribrom-phenol und 2.4.5-Tribrom-phenol (HODGSON, WALKER, NIXON, *Soc.* **1933**, 1054; vgl. KOHN, STRASSMANN, *M.* **45**, 602; K., SUSSMANN, *M.* **46**, 575). Bei der Nitrierung mit Natriumnitrat und verd. Schwefelsäure erhält man 3-Brom-4-nitro-phenol und wenig 5-Brom-2-nitro-phenol (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 157). Mit rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt) und Salpetersäure (D: 1,5) entstehen je nach den Bedingungen 3-Brom-2-nitro-phenol, 3-Brom-dinitrophenole und als Endprodukt 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenol (Ho., M.). Bei der Einw. von 90,5%iger Salpetersäure in Eisessig entstehen 5-Brom-2.4-dinitro-phenol und wenig 5-Brom-2-nitro-phenol (Ho., M.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120° und folgenden Behandeln mit Salpeterschwefelsäure erhält man 5-Brom-3.4.6-trinitro-phenol-sulfonsäure-(2) und andere Produkte (Ho., M., *Soc.* **1926**, 161; **1929**, 2918). 3-Brom-phenol gibt beim Erhitzen mit Chloroform und einer Mischung von gelöschtem Kalk und Soda in Wasser 4-Brom-salicylaldehyd und 2-Brom-4-oxy-benzaldehyd (Ho., JENKINSON, *Soc.* **1927**, 1740, 3041); über das Mengenverhältnis zwischen diesen Aldehyden bei der Einw. von Chloroform oder Bromoform in Natronlauge vgl. Ho., J., *Soc.* **1929**, 469, 1641. Beim Behandeln mit Brom in Chloroform und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 20%iger Natronlauge entsteht 4.5-Dibrom-salicylaldehyd (Ho., J., *Soc.* **1928**, 2278).

Methyl-[3-brom-phenyl]-äther, 3-Brom-anisol $C_7H_7OBr = C_6H_4Br \cdot O \cdot CH_3$ (H 198). Kp_{728}: 214° (SHOESMITH, CONNOR, *Soc.* **1927**, 2233).

Äthyl-[3-brom-phenyl]-äther, 3-Brom-phenetol $C_8H_9OBr = C_6H_4Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Brom-phenol und Diäthylsulfat auf dem Wasserbad (DORAN, *Am. Soc.* **51**, 3449). — Kp: 228—231°.

4-Brom-phenol, p-Brom-phenol $C_6H_5OBr = C_6H_4Br \cdot OH$ (H 198; E I 105). *B.* Als Hauptprodukt bei der Bromierung von Phenol in wäßr. Sodalösung (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 158; *C.* **1928** II, 767). Neben 2-Brom-phenol beim Behandeln von Phenol mit 0,5 Mol N.N'-Dichlor-harnstoff und 1 Mol Kaliumbromid in Wasser (LICHOSCHERSTOW, Ж. **61**, 1025; *C.* **1930** I, 1294). Bei tropfenweiser Zugabe von 1 Mol Brom zu einer Mischung von Phenol und Chinolin in konz. Schwefelsäure und Eisessig unter Eiskühlung (ROSENMUND, KUHNHENN, LESCH, *B.* **56**, 2043). — F: 64° (Ti.). Kp: 238° (SIDGWICK, TURNER, *Soc.* **121**, 2261). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und Natriumäthylat-Lösung: LEY, *Ph. Ch.* **94**, 412.

4-Brom-phenol liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in 5%iger methylalkoholischer Kalilauge Phenol und 4.4'-Dioxy-diphenyl (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **62**, 2618). Geschwindigkeit der Reduktion durch Jodwasserstoff in Eisessig bei 25° und 78°: SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, *Soc.* **125**, 1319. Beim Einleiten von 2 Mol mit Kohlendioxyd verd. Chlor in eine Lösung von 4-Brom-phenol in Eisessig unter Kühlung entsteht 2.6-Dichlor-4-brom-phenol (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 584; K., DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 222). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1633. Beim Behandeln von 4-Brom-phenol in Natronlauge mit 2 Mol Jod in Kaliumjodid-Lösung entsteht 4-Brom-2.6-dijod-phenol (K., SU., *M.* **46**, 589). Spaltet bei 2—4-stdg. Erhitzen mit methylalkoholisch-wäßriger Natronlauge im Rohr auf 180° 4% Brom ab (K. H. MEYER, *B.* **54**, 2273; M., Priv.-Mitt.). Bei der Einw. von Natrium und flüssigem Ammoniak entsteht die berechnete Menge Natriumbromid (DAINS, BREWSTER, *Am. Soc.* **42**, 1578). Beim Erhitzen von 1 Mol Siliciumtetrachlorid mit 4 Mol 4-Brom-phenol auf 150° erhält man Orthokieselsäure-tetrakis-[4-brom-phenylester] (S. 186); mit 2 Mol 4-Brom-phenol bilden sich außerdem Tris-[4-brom-phenoxy]-siliciumchlorid und andere Produkte (JÖRG, STETTER, *J. pr.* [2] **117**, 308). Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 745. Geschwindigkeit der Reaktion mit der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid bei 25°: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* **9**, 757. 4-Brom-phenol liefert beim Erhitzen mit 2 Chlor-benzoesäure in Natriummethylat-Lösung in Gegenwart einer Spur Kupferpulver auf 160—220° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2-Brom-xanthon (DHAR, *Soc.* **117**, 1069). Beim Erhitzen mit 3-Methyl-phthalsäureanhydrid in Tetrachloräthan bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 115—130° erhält man höherschmelzende 3-Methyl-2-[5-brom-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, wenig 5-Brom-8-oxy-1-methyl-anthrachinon und andere Produkte (HAYASHI, *Soc.* **1927**, 2525).

Bactericide Wirkung: COOPER, WOODHOUSE, *Biochem. J.* **17**, 601. Einfluß auf den Stoffwechsel des Kaninchens: RHODE, *H.* **124**, 25; vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 75. — Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung von schwach alkalischen Lösungen des entstehenden Farbstoffs: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* **48**, 812. Gibt mit β-Benzoyl-acrylsäure in konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 374; *C.* **1927** II, 143).

Methyl-[4-brom-phenyl]-äther, 4-Brom-anisol $C_7H_7OBr = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_3$ (H 199; E I 105). *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-phenol mit p-Toluolsulfonsäure-methylester in 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (BARNETT, COOK, WILTSHIRE, *Soc.* **1927**, 1728). Neben anderen Produkten bei der Bromierung von Anisol in Gegenwart von Eisen (PFEIFFER, WIZINGER, *A.* **461**, 145) oder beim Behandeln von Anisol mit Bromnitromethan bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (SHERRILL, *Am. Soc.* **46**, 2756). Beim Einleiten von 1 Mol Bromdampf in eine wäßr. Lösung von p-Anisolsulfonsäure (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1984). — Kp_{10}: 89—90° (BRAND, KRANZ, *J. pr.* [2] **115**, 160). D_4^{20}: 1,4569; n_α^{20}: 1,5551; n_D^{20}: 1,5605; n_β^{20}: 1,5746 (BRAND, KR.).

Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in 5%iger methylalkoholischer Kalilauge Anisol und 4.4′-Dimethoxy-diphenyl (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **62**, 2618). Geschwindigkeit der Bromierung in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure in ca. 50%iger Essigsäure bei 20°: BRADFIELD, JONES, ORTON, *Soc.* **1929**, 2816. Einw. von Tellurtetrachlorid in Chloroform: MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1087. Spaltet bei 4-stdg. Erhitzen mit methylalkoholisch-wäßriger Natronlauge im Rohr auf 180° 5% Brom ab (K. H. MEYER, *B.* **54**, 2273). Beim Erhitzen mit Phenol in Gegenwart von Kaliumhydroxyd und wenig Kupferpulver auf 235° entsteht 4-Methoxy-diphenyläther (Syst. Nr. 555) (HARINGTON, *Biochem. J.* **20**, 310). — Einfluß auf den Schwefelstoffwechsel des Hundes: COOMBS, HELE, *Biochem. J.* **20**, 610, 611.

Äthyl-[4-brom-phenyl]-äther, 4-Brom-phenetol $C_8H_9OBr = C_6H_4Br\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 199; E I 105). Geschwindigkeit der Bromierung in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure in ca. 50%iger Essigsäure bei 20°: BRADFIELD, JONES, ORTON, *Soc.* **1929**, 2816.

[β-Brom-äthyl]-[4-brom-phenyl]-äther $C_8H_8OBr_2 = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ (E I 105). *B.* Beim Kochen von 4-Brom-phenol mit Äthylenbromid in Natriumäthylat-Lösung (RINDFUSZ, GINNINGS, HARNACK, *Am. Soc.* **42**, 162). — Kp_{16}: 165° (R., G., H.). — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Zinkchlorid 5-Brom-cumaran (R., G., H.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkalilauge (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 649).

Isopropyl-[4-brom-phenyl]-äther $C_9H_{11}OBr = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$ (H 200). *B.* Beim Kochen von 4-Brom-phenol mit Isopropyljodid in Natriumisopropylat-Lösung (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 2361) oder in Aceton in Gegenwart von Kaliumcarbonat (BIROSEL, *Philippine J. Sci.* **34**, 157; *C.* **1928** I, 1024). — Gibt bei längerer Einw. von Brom in Chloroform [α-Brom-isopropyl]-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther (BIR.). Geschwindigkeit der Bromierung in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure in ca. 50%iger Essigsäure bei 20°: BRADFIELD, JONES, ORTON, *Soc.* **1929**, 2816.

[β-Brom-allyl]-[4-brom-phenyl]-äther $C_9H_8OBr_2 = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CBr{:}CH_2$. *B.* Beim Eintragen von Glycerintribromhydrin in eine Lösung von 4-Brom-phenol in heißer Natriumäthylat-Lösung (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 654). — Kp_{22}: 171°. D_{20}^{20}: 1,719. n_D^{20}: 1,587. — Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge Propargyl-[4-brom-phenyl]-äther.

Propargyl-[4-brom-phenyl]-äther $C_9H_7OBr = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot C{:}CH$. *B.* Aus [β-Brom-allyl]-[4-brom-phenyl]-äther beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 654). — Kp_{24}: 144°. D_{20}^{20}: 1,468. n_D^{20}: 1,567. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 254—266° oder in siedendem Diisoamyläther unter Bildung teeriger Produkte.

4-Brom-diphenyläther $C_{12}H_9OBr = C_6H_4Br\cdot O\cdot C_6H_5$ (E I 105). *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Dibrom-benzol mit Phenol und Kaliumhydroxyd in Gegenwart von etwas Kupferpulver auf 220° (KRAUSE, WEINBERG, *B.* **62**, 2235; vgl. KR., SCHLÖTTIG, *B.* **58**, 430 Anm.). — Erstarrt beim Abkühlen zu Krystallen. F: 18° (KR., WEI.). Kp_{18}: 165,5° (KR., WEI.). $D_4^{19,1}$: 1,4225; $n_\alpha^{19,1}$: 1,6022; $n_D^{19,1}$: 1,6088; $n_\beta^{19,1}$: 1,6258; $n_\gamma^{19,1}$: 1,6411 (KR., WEI.).

4.4′-Dibrom-diphenyläther $C_{12}H_8OBr_2 = (C_6H_4Br)_2O$ (H 200; E I 105). *B.* Beim Diazotieren von 4′-Brom-4-amino-diphenyläther, Überführen in das Diazoniumperbromid und nachfolgende Zersetzung mit heißem Eisessig (LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1171). — F: 60,5°. Kp_{11}: 210°. — Beim Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) auf 100° entsteht 4.4′-Dibrom-2.2′-dinitro-diphenyläther. Gibt bei der Einw. von Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure in Eisessig bei 100° 4.4′-Dibrom-2-nitro-diphenyläther.

[β-Oxy-äthyl]-[4-brom-phenyl]-äther $C_8H_9O_2Br = C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-phenol mit Äthylenchlorhydrin in Natriumäthylat-Lösung (RIND-

FUSZ, GINNINGS, HARNACK, *Am. Soc.* **42**, 163). — F: 49—50°. Kp_{20}: 184°. — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd in siedendem Benzol 5-Brom-cumaran.

[γ-Oxy-propyl]-[4-brom-phenyl]-äther $C_9H_{11}O_2Br = C_6H_4Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-phenol mit Trimethylenchlorhydrin in Natriumäthylat-Lösung (RINDFUSZ, GINNINGS, HARNACK, *Am. Soc.* **42**, 162). — Flüssigkeit. Kp_{48}: 206°. D^{24}: 1,44. n_D^{25}: 1,563. — Beim Erhitzen mit wasserfreiem Zinkchlorid erhält man geringe Mengen 6-Brom-chroman.

Bis-[4(?)-brom-phenoxy]-bromacetylbromid $C_{14}H_8O_3Br_4 = (C_6H_4Br \cdot O)_2CBr \cdot COBr$. *B.* Aus Diphenoxyacetylchlorid und Brom in Chloroform (SCHEIBLER, BAUMANN, *B.* **62**, 2063). — Nadeln (aus Petroläther). F: 63°.

Fumarsäure-bis-[4-brom-phenylester], Bis-[4-brom-phenyl]-fumarat $C_{16}H_{10}O_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot O \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Fumarsäuredichlorid und 4-Brom-phenol (ANSCHÜTZ, *B.* **60**, 1321). — Nadeln (aus Chloroform). F: 174°. — Gibt beim Erhitzen auf 240—245° 4.4'-Dibrom-stilben, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd.

4-Brom-phenoxyessigsäureäthylester $C_{10}H_{11}O_3Br = C_6H_4Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 201). *B.* Aus 4-Brom-phenol und Chloressigsäureäthylester in Natriumäthylat-Lösung (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 656).

4-Brom-phenoxyessigsäure-amid $C_8H_8O_2NBr = C_6H_4Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Stehenlassen des Äthylesters in mit Ammoniak gesättigtem 80%igen Alkohol (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 656). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148—149°.

Trimethyl-[β-(4-brom-phenoxy)-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{18}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Bromid $C_{11}H_{17}ONBr_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von [β-Brom-äthyl]-[4-brom-phenyl]-äther mit überschüssiger methylalkoholischer Trimethylamin-Lösung im Rohr auf 100° (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 649). — Krystalle (aus Methanol und Äther).

Schwefelsäure-mono-[4-brom-phenylester], Mono-[4-brom-phenyl]-sulfat $C_6H_5O_4BrS = C_6H_4Br \cdot O \cdot SO_3H$. — Kaliumsalz. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-phenol mit Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Pyridin in Chloroform und folgenden Umsetzen mit Kalilauge (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* **161**, 497, 499). Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und anderen indifferenten Mitteln. Wird in wäßr. Lösung durch Takadiastase in Gegenwart von Calciumcarbonat bei 35—37° in 4-Brom-phenol und Kaliumdisulfat gespalten.

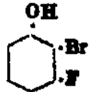
Phosphorsäure-mono-[4-brom-phenylester], Mono-[4-brom-phenyl]-phosphat $C_6H_6O_4BrP = C_6H_4Br \cdot O \cdot PO_3H_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Phosphorsäure-mono-phenylester mit Brom in Chloroform auf dem Wasserbad (ZETZSCHE, NACHMANN, *Helv.* **9**, 427). Beim Kochen von Phosphorsäure-monophenylester-dichlorid mit Brom in Chloroform und Eintragen des Reaktionsprodukts in überschüssige Alkalilauge (Z., N.). — Blättchen (aus Chloroform). F: 161°. Leicht löslich in siedendem Äther, Chloroform und Alkohol, schwer in Wasser. — Wird aus der wäßr. Lösung durch Salzsäure gefällt und durch Kochen mit konz. Salzsäure verseift.

Phosphorsäure-bis-[4-brom-phenylester], Bis-[4-brom-phenyl]-phosphat $C_{12}H_9O_4Br_2P = (C_6H_4Br \cdot O)_2PO_2H$. *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen von Phosphorsäure-diphenylester mit Brom in Chloroform auf dem Wasserbad (ZETZSCHE, NACHMANN, *Helv.* **9**, 428). — Nadeln (aus Wasser oder Chloroform). F: 199—201°. Etwas schwerer löslich als die vorangehende Verbindung.

Orthokieselsäure-tetrakis-[4-brom-phenylester], Tetrakis-[4-brom-phenyl]-orthosilicat $C_{24}H_{16}O_4Br_4Si = (C_6H_4Br \cdot O)_4Si$. *B.* Beim Erhitzen von 4 Mol 4-Brom-phenol mit 1 Mol Siliciumtetrachlorid auf ca. 150° (JÖRG, STETTER, *J. pr.* [2] **117**, 308). — Kp_{12}: 356°. Zeigt ähnliche Eigenschaften wie Tetraphenylorthosilicat. Wird am Licht bald rot.

Tris-[4-brom-phenoxy]-siliciumchlorid, Chlorsilicium-tris-[4-brom-phenolat] $C_{18}H_{12}O_3ClBr_3Si = (C_6H_4Br \cdot O)_3SiCl$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol 4-Brom-phenol mit 1 Mol Siliciumtetrachlorid auf ca. 150°, neben anderen Produkten (JÖRG, STETTER, *J. pr.* [2] **117**, 308). — $Kp_{ca.\,14}$: 310—320°. Zeigt ähnliche Eigenschaften wie Chlorsilicium-triphenolat. Wird am Licht bald rot.

3-Fluor-2-brom-phenol C_6H_4OFBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von rauchender Schwefelsäure (27% SO_3) und Brom auf 3-Fluor-phenol und Hydrolyse des Reaktionsprodukts im Wasserdampf-Strom (HODGSON, NIXON, *Soc.* **1929**, 1636). — Erstarrt nicht bis —20°. Kp_{38}: 123°.



— Gibt beim Erhitzen mit Chloroform und Natronlauge 4-Fluor-3-brom-salicylaldehyd und 2-Fluor-3-brom-4-oxy-benzaldehyd.

3-Chlor-2-brom-phenol C_6H_4OClBr, s. nebenstehende Formel. Liefert beim Erhitzen mit Chloroform und einem Gemisch von gelöschtem Kalk und Soda in Wasser 4-Chlor-3-brom-salicylaldehyd und 2-Chlor-3-brom-4-oxy-benzaldehyd (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* **1928**, 2275; H., NIXON, *Soc.* **1929**, 1637).

3-Chlor-2-brom-anisol $C_7H_6OClBr = C_6H_3ClBr \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotierung von 3-Chlor-2-amino-anisol und Behandlung des Diazoniumsalzes mit Kupfer(I)-bromid nach SANDMEYER (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1928**, 192). — Tafeln. F: 50°.

4-Chlor-2-brom-anisol C_7H_6OClBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Kupfer(I)-bromid und Kaliumbromid-Lösung auf diazotiertes 4-Chlor-2-amino-anisol bei 60—70° (BRAND, PABST, *J. pr.* [2] **120**, 206). — Nadeln (aus Ligroin). F: 29—30°. Kp_{12}: 127—130°. D_4^{20}: 1,6170. $n_\alpha^{20,1}$: 1,5803; $n_D^{20,1}$: 1,5859; $n_\beta^{20,1}$: 1,6008. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Xylol und Aceton, schwer in kaltem Ligroin. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

5-Chlor-3-brom-phenol C_6H_4OClBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-2.3.4.6-tetrabrom-phenol mit Aluminiumchlorid in Benzol auf dem Wasserbad, neben wenig Brombenzol (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 368). Aus 5-Chlor-3-amino-phenol nach SANDMEYER (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2079). — Nadeln (aus Petroläther). F: 70° (H., W.), 68—69° (K., Z.). Kp_{756}: 256—260° (K., Z.). — Die Lösung in Eisessig liefert beim Einleiten von mit Kohlendioxyd verd. Chlor unter Kühlung 2.4.5.6-Tetrachlor-3-brom-phenol (K., Z.). Bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung entsteht 5-Chlor-3.4-dibrom-phenol (K., Z.). Beim Erwärmen der Lösung in 10%iger Kalilauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung erhält man 5-Chlor-3-brom-2.4.6-trijod-phenol (K., Z.). Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) zuletzt bei 70° entsteht 5-Chlor-3-brom-2.4.6-trinitro-phenol (K., Z.).

5-Chlor-3-brom-anisol $C_7H_6OClBr = C_6H_3ClBr \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-3-brom-phenol mit Dimethylsulfat und wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 368). Aus 5-Chlor-3-amino-anisol nach SANDMEYER (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2078). — Prismen (aus verd. Alkohol), Krystalle (aus Petroläther). F: 33° (H., W.), 31,5° (K., Z.). Kp_{746}: 238—240° (K., Z.). — Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur entsteht 3-Chlor-5-brom-2.4-dinitro-anisol (K., Z.). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure bei 50° erhält man 5-Chlor-3-brom-2.4.6-trinitro-anisol (K., Z.).

[5-Chlor-3-brom-phenyl]-acetat $C_8H_6O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 45° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2079).

2-Chlor-4-brom-phenol C_6H_4OClBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 2-Chlor-4-brom-anisol in Eisessig mit 66%iger Bromwasserstoffsäure (KOHN, SUSSMANN, *M.* **48**, 197). Beim Kochen von 6-Chlor-2.4-dibrom-phenol mit Zinkstaub und Eisessig (K., S., *M.* **48**, 196). — Nadeln (aus Wasser). F: 47°. Kp_{756}: 232—235°. — Gibt beim Erwärmen mit Jod-Kaliumjodid-Lösung in verd. Natronlauge 6-Chlor-4-brom-2-jod-phenol. Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) in der Kälte entsteht 6-Chlor-4-brom-2-nitro-phenol.

2-Chlor-4-brom-anisol $C_7H_6OClBr = C_6H_3ClBr \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-anisol mit 1 Mol Phosphorpentabromid im Salzwasserbad (KOHN, SUSSMANN, *M.* **48**, 197). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70°. Kp_{746}: 241—248°.

4.6-Dichlor-2-brom-phenol $C_6H_3OCl_2Br$, s. nebenstehende Formel (H 201). Liefert bei längerem Behandeln mit sehr verd. Brom-Kaliumbromid-Lösung 4.6-Dichlor-2.6-dibrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. Nr. 620) (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 592).

4.6-Dichlor-2-brom-anisol $C_7H_5OCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-2-brom-phenol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 590). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 65°. Kp_{748}: 253—258°. — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure unter Kühlung 4.6-Dichlor-2-brom-3.5-dinitro-anisol.

2.6-Dichlor-4-brom-phenol $C_6H_3OCl_2Br$, s. nebenstehende Formel (H 202; E I 106). *B.* Beim Einleiten von 2 Mol mit Kohlendioxyd verd. Chlor in eine Lösung von 4-Brom-phenol in Eisessig unter Kühlung (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 584; K., DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 222). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68°; Kp_{763}: 264—266° unter geringer Zersetzung (K., S.). — Eine Suspension in viel

Wasser liefert beim Einleiten von Chlor 2.4.6-Trichlor-6-brom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. Nr. 620) (LAUER, *Am. Soc.* **48**, 449). Beim Behandeln mit sehr verd. Brom-Kaliumbromid-Lösung entsteht 2.4-Dichlor-6.6-dibrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (K., S.). Liefert beim gelinden Erwärmen mit überschüssigem Brom und Eisenpulver 2.6-Dichlor-3.4.5-tribrom-phenol (K., D.).

2.6-Dichlor-4-brom-anisol $C_7H_5OCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-4-brom-phenol mit überschüssigem Dimethylsulfat und wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 585). — Krystalle (aus Alkohol). F: 68—69°. Kp_{765}: 250—255°. — Bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure entsteht 2.6-Dichlor-4-brom-3.5-dinitro-anisol.

2.4.6-Trichlor-3-brom-phenol $C_6H_2OCl_3Br$, s. nebenstehende Formel (H 202; E I 106). *B.* Zur Bildung aus 2.4.6-Trichlor-6-brom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) und konz. Schwefelsäure nach BENEDIKT (*M.* **4**, 235) vgl. KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 351. Reinigung über den Methyläther: K., R. — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 76° (korr.).

OH, Cl, Cl, Br, Cl

2.4.6-Trichlor-3-brom-anisol $C_7H_4OCl_3Br = C_6HCl_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-3-brom-phenol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 351). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 64—65° (korr.). Kp_{754}: 285—290°. — Gibt bei gelindem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure 2.4.6-Trichlor-5-brom-3-nitro-anisol.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-brom-anisol $C_7H_3OCl_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-anisol durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen des Diazoniumsalzes mit Kaliumbromid und Kupferpulver (BUREŠ, HAVLÍNOVÁ, *Č. čsl. Lékárn.* **9**, 154; *C.* **1929** II, 1403). — Nadeln (aus Methanol). F: 120°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol und Benzol. Mit Wasserdampf flüchtig.

$O \cdot CH_3$, Cl, Br, Cl, Cl, Cl

2.4.5.6-Tetrachlor-3-brom-phenol C_6HOCl_4Br, s. nebenstehende Formel (E I 106). *B.* Beim Erwärmen von 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol mit überschüssigem Brom in Gegenwart von Eisenpulver (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 235). Beim Einleiten von 3 Mol mit Kohlendioxyd verd. Chlor in eine Lösung von 5-Chlor-3-brom-phenol in Eisessig unter Kühlung (K., ZANDMANN, *M.* **47**, 372). — Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (HLAWATSCH, *M.* **48**, 235). F: 197° (korr.) (K., PF.). D: 2,287 (HL.).

OH, Cl, Cl, Cl, Br, Cl

2.4.5.6-Tetrachlor-3-brom-anisol $C_7H_3OCl_4Br = C_6Cl_4Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.5.6-Tetrachlor-3-brom-phenol mit Dimethylsulfat und Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 373). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115,5° (korr.). Kp_{745}: 310—313°.

2.3-Dibrom-phenol $C_6H_4OBr_2$, s. nebenstehende Formel. Liefert beim Erhitzen mit Chloroform und einem Gemisch von gelöschtem Kalk und Soda in Wasser 3.4-Dibrom-salicylaldehyd und 2.3-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* **1928**, 2275).

OH, Br, Br

2.4-Dibrom-phenol $C_6H_4OBr_2$, s. nebenstehende Formel (H 202; E I 106). *B.* Beim Kochen einer Lösung von 2.4.6-Tribrom-phenol in Eisessig mit Zinkstaub (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 218). — Kp_{740}: 243—246° (geringe Zersetzung). — Gibt mit 1 Mol Jod-Kaliumjodid-Lösung in alkal. Lösung 4.6-Dibrom-2-jod-phenol (K., SUSSMANN, *M.* **46**, 594). Bei der Einw. von Salpetersäure in Eisessig entsteht 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol (K., PF.). Liefert beim Erhitzen mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Kalilauge auf 100° 2'.4'-Dibrom-2.4-dinitro-diphenyläther (LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1170). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid, Schwefelsäuremonohydrat und Borsäure auf 210—230° entsteht 2-Brom-chinizarin (TANAKA, *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 346; *C.* **1927** II, 1955). — Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung von schwach alkalischen Lösungen des entstehenden Farbstoffs: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* **48**, 812.

OH, Br, Br

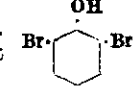
Methyl-[2.4-dibrom-phenyl]-äther, 2.4-Dibrom-anisol $C_7H_6OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CH_3$ (H 202; E I 106). *B.* Aus Anisol beim Stehenlassen mit 2 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 580) oder, neben anderen Produkten, bei der Einw. von Brom in Gegenwart von Eisen (PFEIFFER, WIZINGER, *A.* **461**, 145). Neben 2-Brom-anisol-sulfonsäure-(4) durch Einw. von Brom in siedendem Methanol auf Anisol-sulfonsäure-(4)-methylester (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* **176**, 1283; FR., *A. ch.* [10] **14**, 189). — Krystalle (aus Alkohol). F: 62—64° (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 218). Kp_{744}: 258—262° (K., PF.); Kp_{15}:

118—120° (K., S.). — Liefert bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbad 2.4.6-Tribrom-anisol (K., S.).

[β.γ-Dibrom-propyl]-[2.4-dibrom-phenyl]-äther $C_9H_8OBr_4 = C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf Allylphenyläther oder Allyl-[2.4-dibrom-phenyl]-äther in Chloroform bei Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung (RAIFORD, BIROSEL, *Am. Soc.* **51**, 1777). — Kp_{10}: 220—223°.

Isopropyl-[2.4-dibrom-phenyl]-äther $C_9H_{10}OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dibrom-phenol mit Isopropyljodid und Kaliumcarbonat in Aceton (RAIFORD, BIROSEL, *Am. Soc.* **51**, 1778). — Kp_{18}: 156°.

Allyl-[2.4-dibrom-phenyl]-äther $C_9H_8OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-phenol beim Kochen mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton (RAIFORD, BIROSEL, *Am. Soc.* **51**, 1777). — Kp_{21}: 165—170°. — Gibt bei der Einw. von überschüssigem Brom in Chloroform [β.γ-Dibrom-propyl]-[2.4-dibrom-phenyl]-äther.



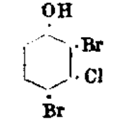
2.6-Dibrom-phenol $C_6H_4OBr_2$, s. nebenstehende Formel (H 202; E I 106). *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dibrom-chinon-(1.4)-diazid-(4) (Syst. Nr. 2199) mit Alkohol und Kupferpulver (BAMBERGER, BÖCKING, KRAUS, *J. pr.* [2] **105**, 265).

Methyl-[3.4-dibrom-phenyl]-äther, 3.4-Dibrom-anisol $C_7H_6OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Diazotieren von 3.4-Dibrom-2-amino-anisol in alkoh. Lösung und nachfolgenden Erhitzen auf dem Wasserbad (BUREŠ, SOUČEK, *Č. čsl. Lékárn.* **8**, 322; *C.* **1929** I, 1099). — Öl. Kp: 127°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

3.5-Dibrom-phenol $C_6H_4OBr_2$, s. nebenstehende Formel (H 203). *B.* Beim Erhitzen von Pentabromphenol mit Aluminiumchlorid in Benzol (KOHN, FINK, *M.* **44**, 188). Aus 5-Brom-3-amino-phenol nach SANDMEYER (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2078). — Monokline Nadeln (aus Petroläther) (HLAWATSCH, *M.* **44**, 189). F: 81° (K., F.). Kp_{750}: 274—276° (K., F.). — Gibt bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung 3.4.5-Tribrom-phenol (K., SOLTÉSZ, *M.* **46**, 247). Die Lösung in sehr verd. Natronlauge liefert beim Behandeln mit 3 Mol Jod in Kaliumjodid-Lösung 3.5-Dibrom-2.4.6-trijod-phenol (K., ROSENFELD, *M.* **46**, 116). Beim Stehenlassen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und 10%iger Natronlauge erhält man 2.6-Dibrom-4-oxy-benzylalkohol (K., WEISSBERG, *M.* **45**, 303).

Methyl-[3.5-dibrom-phenyl]-äther, 3.5-Dibrom-anisol $C_7H_6OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CH_3$ (H 203; E I 107). *B.* Zur Bildung aus 3.5-Dibrom-phenol und Dimethylsulfat in verd. Kalilauge vgl. KOHN, HELLER, *M.* **46**, 92. Neben überwiegenden Mengen 5-Brom-3-nitro-anisol beim Diazotieren von 3.5-Dibrom-2-amino-anisol mit Kaliumpyrosulfit und Salpetersäure (D: 1,48) unter Kühlung und folgenden Verkochen mit Alkohol in Gegenwart von Kupfersulfat (ELION, JANSSEN, *R.* **44**, 194). — F: 36—37° (E., J.). Kp: 257—261° (K., H.). — Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung 3.5-Dibrom-2.4 (oder 2.6)-dinitro-anisol (K., H.).

[3.5-Dibrom-phenyl]-acetat $C_8H_6O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol) F: 53° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2078).



3-Chlor-2.4-dibrom-phenol $C_6H_3OClBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-phenol-sulfonsäure-(2) durch Bromierung und nachfolgendes Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Wasserdampfstrom (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1928**, 192; **1929**, 2918. 2923). — Liefert bei der Nitrierung 5-Chlor-4.6-dibrom-2-nitro-phenol.

3-Chlor-2.4-dibrom-anisol $C_7H_5OClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2918. — *B.* Durch Kochen von 3-Chlor-anisol-diazonium-perbromid-(2) mit Eisessig (H., K., *Soc.* **1928**, 192). — Nadeln (aus verd. Essigsäure oder Alkohol). F: 92°.

6-Chlor-2.4-dibrom-phenol $C_6H_3OClBr_2$, s. nebenstehende Formel (H 203). *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Suspension von 2-Chlor-phenol mit 2 Mol Brom in Kaliumbromid-Lösung (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 354). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 76° (korr.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig 2-Chlor-4-brom-phenol (K., SUSSMANN, *M.* **48**, 196).

6-Chlor-2.4-dibrom-anisol $C_7H_5OClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dibrom-phenol, Dimethylsulfat und Kalilauge (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 354). — Nadeln (aus Alkohol). Monoklin domatisch(?) (HLAWATSCH). F: 75° (K., R.). Kp_{759}: 269° bis 272° (K., R.). D: 2,213 (HL.). — Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur 6-Chlor-2.4-dibrom-3-nitro-anisol oder 2-Chlor-4.6-dibrom-3-nitro-anisol

(S. 235) (K., R.). Bei aufeinanderfolgender Behandlung mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure entsteht 6-Chlor-2.4-dibrom-3.5-dinitro-anisol (K., R.).

4-Chlor-2.6-dibrom-phenol $C_6H_3OClBr_2$, s. nebenstehende Formel (E I 107). *B.* Aus 4-Chlor-phenol und 2 Mol Brom-Kaliumbromid-Lösung (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 106). Reinigung über den Methyläther: K., R. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90° (korr.) (K., R., *M.* **46**, 106). Kp_{750}: 280—287° (K., R., *M.* **47**, 222 Anm.). — Liefert bei weiterer Einw. von Brom-Kaliumbromid-Lösung 6-Chlor-2.4.6-tribrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. Nr. 620) (LAUER, *Am. Soc.* **48**, 449).

4-Chlor-2.6-dibrom-anisol $C_7H_5OClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-2.6-dibrom-phenol mit Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74°. Kp_{748}: 265—270°. — Gibt bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur 4-Chlor-2.6-dibrom-3-nitro-anisol, mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure 4-Chlor-2.6-dibrom-3.5-dinitro-anisol.

2-Chlor-3.4-dibrom-anisol $C_7H_5OClBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3.4-Dibrom-2-amino-anisol nach SANDMEYER (BUREŠ, SOUČEK, *Č. čsl. Lékárn.* **8**, 323; *C.* **1929** I, 1099). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, heißem Eisessig und heißem Methanol. Mit Wasserdampf flüchtig.

5-Chlor-3.4-dibrom-phenol $C_6H_3OClBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-3-brom-phenol und 1 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 374). — Prismen (aus Ligroin). F: 116—117° (korr.). — Die Lösung in Eisessig liefert beim Einleiten von mit Kohlendioxyd verd. Chlor (2 Mol) unter Kühlung 2.5.6-Trichlor-3.4-dibrom-phenol. Beim Behandeln der Lösung in 10%iger Kalilauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung unter gelindem Erwärmen entsteht 5-Chlor-3.4-dibrom-2.6-dijod-phenol.

5-Chlor-3.4-dibrom-anisol $C_7H_5OClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Chlor-3.4-dibrom-phenol mit Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 375). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72—75° (korr.). Kp_{746}: 296—300°. — Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung 5-Chlor-3.4-dibrom-2.6-dinitro-anisol.

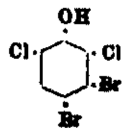
2-Chlor-3.5-dibrom-phenol $C_6H_3OClBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-2.3.4.5-tetrabrom-phenol mit Aluminiumchlorid in Benzol (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 237). — Nadeln (aus Petroläther oder Ligroin). F: 68° (korr.). Kp_{754}: 285—287°. — Die Lösung in verd. Natronlauge liefert bei gelindem Erwärmen mit Jod-Kaliumjodid-Lösung 6-Chlor-3.5-dibrom-2.4-dijod-phenol.

2-Chlor-3.5-dibrom-anisol $C_7H_5OClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dibrom-phenol beim Erwärmen mit Dimethylsulfat und Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 238). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102,5° (korr.). Kp_{754}: 291° bis 293°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung 6-Chlor-3.5-dibrom-2.4-dinitro-anisol.

4-Chlor-3.5-dibrom-phenol $C_6H_3OClBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-3.5-dibrom-anisol in Eisessig mit 66%iger Bromwasserstoffsäure (KOHN, KRAMER, *M.* **49**, 153). Beim Erhitzen von 4-Chlor-2.3.5.6-tetrabrom-phenol mit Aluminiumchlorid in Benzol auf dem Wasserbad (K., DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 231). — Krystalle (aus Ligroin oder heißem Wasser). Monoklin (HLAWATSCH, *M.* **47**, 233). F: 121° (korr.) (K., D.). Kp_{759}: 317—319° (K., KR.); Kp_{743}: 320—321° (K., D.). D: 2,357 (HLA.). — Liefert mit Jod-Kaliumjodid-Lösung in alkal. Lösung 4-Chlor-3.5-dibrom-2.6-dijod-phenol (K., D.).

4-Chlor-3.5-dibrom-anisol $C_7H_5OClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dibrom-phenol beim Erwärmen mit Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 233). Aus 4-Chlor-3.5-dibrom-2-amino-anisol durch Diazotieren in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung auf dem Wasserbad (K., KRAMER, *M.* **49**, 152). — Prismen (aus Alkohol). F: 82,5° (korr.) (K., D.). Kp_{745}: 300° (K., D.). — Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung 4-Chlor-3.5-dibrom-2.6-dinitro-anisol (K., D.).

2.6-Dichlor-3.4-dibrom-phenol $C_6H_2OCl_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 2.4-Dichlor-6.6-dibrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. Nr. 620) unter konz. Schwefelsäure bei 95° (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 587). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 90—91°. — Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung 3.5-Dichlor-2-brom-chinon.



2.6-Dichlor-3.4-dibrom-anisol $C_7H_4OCl_2Br_2 = C_6HCl_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-3.4-dibrom-phenol beim Erwärmen mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 587). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73°. Kp_{760}: 309—313° (unter geringer Zersetzung). — Liefert bei Einw. von rauchender Salpetersäure 2.6-Dichlor-4.5-dibrom-3-nitro-anisol und andere Produkte.

2.4-Dichlor-3.5-dibrom-phenol $C_6H_2OCl_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dichlor-2.3.5-tribrom-phenol mit Aluminiumchlorid in Benzol (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 218). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). Rhombisch pyramidal (HLAWATSCH). F: 122° (K., D.). — Die Lösung in Kalilauge liefert bei gelindem Erwärmen mit Jod-Kaliumjodid-Lösung 4.6-Dichlor-3.5-dibrom-2-jod-phenol (K., D.).

2.4-Dichlor-3.5-dibrom-anisol $C_7H_4OCl_2Br_2 = C_6HCl_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dichlor-3.5-dibrom-phenol mit Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 220). — Krystalle (aus 96%igem Alkohol). F: 114° (korr.). Kp_{757}: 329—331°. — Liefert bei Einw. von rauchender Salpetersäure in der Kälte 4.6-Dichlor-3.5-dibrom-2-nitro-anisol.

2.6-Dichlor-3.5-dibrom-phenol $C_6H_2OCl_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-3.4.5-tribrom-phenol mit Aluminiumchlorid in Benzol auf dem Wasserbad (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 224). — Krystalle (aus Ligroin). Monoklin (HLAWATSCH). F: 128° (korr.) (K., D.). — Liefert mit alkal. Jod-Kaliumjodid-Lösung 2.6-Dichlor-3.5-dibrom-4-jod-phenol (K., D.).

2.6-Dichlor-3.5-dibrom-anisol $C_7H_4OCl_2Br_2 = C_6HCl_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dichlor-3.5-dibrom-phenol mit Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 226). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109,5° (korr.). Kp_{749}: 309—311°. — Gibt mit rauchender Salpetersäure in der Kälte 2.6-Dichlor-3.5-dibrom-4-nitro-anisol.

4.6-Dichlor-2.3 (oder 2.5)-dibrom-phenol $C_6H_2OCl_2Br_2$, Formel I oder II (R = H). *B.* Beim Schmelzen von 2.6-Dichlor-4.6-dibrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. Nr. 620) unter konz. Schwefelsäure bei 95° (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 592). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 88—89°. — Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure 5(oder 3)-Chlor-2.3(oder 2.5)-dibrom-chinon.

4.6-Dichlor-2.3 (oder 2.5)-dibrom-anisol $C_7H_4OCl_2Br_2$, Formel I oder II ($R = CH_3$). *B.* Aus 4.6-Dichlor-2.3(oder 2.5)-dibrom-phenol beim Erwärmen mit Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 593). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78,5—79,5°. Kp_{746}: ca. 305—312° (unter geringer Zersetzung). — Liefert mit rauchender Salpetersäure 2.4(oder 4.6)-Dichlor-5.6 (oder 2.5)-dibrom-3-nitro-anisol und andere Produkte.

3.4.5-Trichlor-2.6-dibrom-phenol $C_6HOCl_3Br_2$, Formel III. *B.* Aus 3.4.5-Trichlorphenol und überschüssigem Brom (KOHN, KRAMER, *M.* **49**, 165). — Krystalle (aus Eisessig). Trikline Nadeln (aus Benzol) (HLAWATSCH). F: 180° (K., KR.). D: 2,554 (HL.). — Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure 3.5-Dichlor-2.6-dibrom-chinon (K., KR.).

2.5.6-Trichlor-3.4-dibrom-phenol $C_6HOCl_3Br_2$, Formel IV. *B.* Beim Einleiten von mit Kohlendioxyd verd. Chlor (2 Mol) in eine Lösung von 5-Chlor-3.4-dibrom-phenol in Eisessig unter Kühlung (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 376). — Nadeln (aus Ligroin). F: 204° bis 205° (korr.). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure 3.5.6-Trichlor-2-brom-chinon.

2.4.6-Trichlor-3.5-dibrom-phenol $C_6HOCl_3Br_2$, Formel V. *B.* Aus 2.4.6-Trichlorphenol bei gelindem Erwärmen mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Eisenpulver (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 212). — Monokline Krystalle (aus Eisessig), rhombische Krystalle mit Krystallaceton (?) (aus Aceton) (HLAWATSCH). F: 204° (korr.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure 3.5-Dichlor-2.6-dibrom-chinon.

2.4.6-Trichlor-3.5-dibrom-anisol $C_7H_3OCl_3Br_2 = C_6Cl_3Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6-Trichlor-3.5-dibrom-phenol mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 213). — Nadeln (aus 96%igem Alkohol). F: 127° (korr.). Kp_{747}: 336—340°.

2.3.4-Tribrom-phenol $C_6H_3OBr_3$, Formel VI auf S. 191. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 3-Brom-phenol mit 2 Mol Brom in Eisessig (HODGSON, WALKER, NIXON, *Soc.* **1933**, 1054; vgl. KOHN, STRASSMANN, *M.* **45**, 602; K., SUSSMANN, *M.* **46**, 575). — Prismen (aus 90%iger Ameisensäure). F: 95° (H., W., N.).

2.3.4-Tribrom-anisol $C_7H_5OBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4-Tribrom-phenol durch Einw. von Diazomethan (HODGSON, WALKER, NIXON, *Soc.* **1933**, 1054) oder Dimethylsulfat und Kalilauge (KOHN, STRASSMANN, *M.* **45**, 603). Beim Diazotieren von 3.4-Dibrom-2-amino-anisol in konz. Schwefelsäure und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumbromid-Lösung und Kupferpulver (BUREŠ, SOUČEK, *Č. čsl. Lékárn.* **8**, 323; *C.* **1929** I, 1099). — Nadeln (aus Alkohol), Platten (aus 90%iger Ameisensäure). F: 106° (H., W., N.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (B., S.). — Liefert mit kalter rauchender Salpetersäure 4.5.6-Tribrom-2-nitro-anisol (K., ST.; K., SUSSMANN, *M.* **46**, 580).

2.3.5-Tribrom-phenol $C_6H_3OBr_3$, Formel VII auf S. 191 (H 203). *B.* Beim Kochen einer Lösung von 2.3.5-Tribrom-anisol in Eisessig mit 66%iger Bromwasserstoffsäure (KOHN, KARLIN, *M.* **48**, 606). — Prismen (aus wenig Petroläther). F: 94—95°. — Die Lösung in Eisessig liefert beim Einleiten von mit Kohlenoxyd verd. Chlor (2 Mol) unter Kühlung 4.6-Dichlor-2.3.5-tribrom-phenol. Bei gelindem Erwärmen in 10%iger Kalilauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung entsteht 3.5.6-Tribrom-2.4-dijod-phenol.

2.3.5-Tribrom-anisol $C_7H_5OBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Diazotieren von 3.5.6-Tribrom-2-amino-anisol in alkoh. Schwefelsäure und folgenden Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung auf dem Wasserbad (KOHN, KARLIN, *M.* **48**, 605). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 82°. Kp: 305—312°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung 3.5.6-Tribrom-2.4-dinitro-anisol.

2.4.5-Tribrom-phenol $C_6H_3OBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.4.5-Tetrabrom-benzol mit methylalkoholischer Natronlauge unter Druck auf 150° (AGFA, D. R. P. 349794; *C.* **1922** IV, 45; *Frdl.* **14**, 428). Neben anderen Produkten beim Behandeln von 3-Brom-phenol mit 2 Mol Brom in Eisessig (HODGSON, WALKER, NIXON, *Soc.* **1933**, 1054; vgl. KOHN, STRASSMANN, *M.* **45**, 602; K., SUSSMANN, *M.* **46**, 575). Neben anderen Produkten beim Kochen von 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol oder von Pentabromphenol mit Zinkstaub und Eisessig (K., PFEIFER, *M.* **48**, 222, 227; vgl. HENLEY, TURNER, *Soc.* **1930**, 933). — Nadeln (aus Ligroin oder Äthylenchlorid). F: 87° (Ho., W., N.). — Die Lösung in Eisessig liefert beim Einleiten von 1 Mol mit Kohlendioxyd verd. Chlor 6-Chlor-2.4.5-tribrom-phenol (K., PF.). Bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig entsteht 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol (K., PF.).

2.4.5-Tribrom-anisol $C_7H_5OBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Tribrom-phenol durch Einw. von Diazomethan (HODGSON, WALKER, NIXON, *Soc.* **1933**, 1054) oder durch Erwärmen mit Dimethylsulfat und überschüssiger 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 223, 227). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105° (H., W., N.). — Liefert bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure 3.4.6-Tribrom-2-nitro-anisol (K., PF.).

2.4.6-Tribrom-phenol $C_6H_3OBr_3$, s. nebenstehende Formel (H 203; E I 107). *B.* Aus Phenol durch Einw. von Brom in Kaliumbromid-Lösung (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 218) oder in Soda-Lösung (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 158; *C.* **1928** II, 767) sowie durch Einw. von 0,1 n-wäßr. HOBr-Lösung (BIILMANN, RIMBERT, *Bl.* [4] **33**, 1475). Entsteht ferner aus Phenol beim Erwärmen mit der berechneten Menge eines Metallbromids in Eisessig und 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung (MARSH, *Soc.* **1927**, 3164), beim Behandeln mit N.N'-Dichlor-harnstoff und Kaliumbromid in sehr verdünnter wäßriger Lösung (LICHOSCHERSTOW, Ж. **61**, 1027; *C.* **1930** I, 1294) oder mit Bromtrinitromethan in wäßrig-alkoholischer Bromwasserstoffsäure (HENDERSON, MACBETH, *Soc.* **121**, 903). In geringer Menge neben 2-Brom-cyclohexanol-(1)-methyläther bei längerem Aufbewahren von 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. Nr. 620) mit Cyclohexen in Methanol unter Eiskühlung (SCHMIDT, ASCHERL, v. KNILLING, *B.* **59**, 1886). Bei der Einw. von Brom auf Phenol-sulfonsäure-(4) in Wasser (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 307). Beim Behandeln der durch Erhitzen von Salicylsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160—170° erhaltenen Sulfonsäure mit Brom in wäßr. Lösung (DA., BH., *Am. Soc.* **43**, 311). Beim Erwärmen von 4-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3) mit Brom in wäßr. Lösung (DA., BH.). Durch Einw. von Bromwasser auf 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylamin (SHONO, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **30**, 197 B, 208 B; *C.* **1928** II, 2133) oder auf 4-Oxy-azobenzol (SCHMIDT, *J. pr.* [2] **85** [1912], 238). Aus 2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-diazid-(4) (Syst. Nr. 2199) und Bromwasserstoff in Gegenwart von Kupfer (BAMBERGER, KRAUS, *J. pr.* [2] **105**, 265). — Technische Darstellung aus Phenol und Brom in Eisessig: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 180.

Kp_{746}: 282—290° (KOHN, FINK, *M.* **44**, 190); Kp_5: ca. 190° (RAIFORD, BIROSEL, *Am. Soc.* **51**, 1777). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004. Kryoskopisches Verhalten in Phenol-Lösung: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. Ist in verd. Campher-Lösung monomolekular, in konzentrierteren Lösungen assoziiert (HANTZSCH, *J. pr.* [2] **114**, 62). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig 2.4-Dibrom-phenol (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 218). Die wäßr. Suspension gibt beim Einleiten von Chlor 2.4.6-Tribrom-6-chlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. Nr. 620) (LAUER, *Am. Soc.* **48**, 449). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Benzol entsteht 2-Chlor-1.3.5-tribrom-benzol (ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 107). Beim Kochen mit verd. Salpetersäure erhält man unter Brom-Abspaltung Pikrinsäure, Bromdinitrophenole und andere Produkte (MAGIDSON, KONOWAL, *Ž. chim. Promyšl.* **4**, 153; *C.* **1927** II, 1993; vgl. SCHEIDT, *Ž. chim. Promyšl.* **3**, 1203; *C.* **1927** I, 2465). Das Kaliumsalz gibt beim Kochen in Benzol farbloses Polydibromphenylenoxyd $(C_6H_2OBr_2)_x$ (s. u.), bei der Einw. von Bromdampf in Gegenwart von wenig Wasser farbloses und orangefarbenes Polydibromphenylenoxyd (HUNTER, WOOLLETT, *Am. Soc.* **43**, 145). Das orangerote Silbersalz des 2.4.6-Tribrom-phenols liefert bei der Einw. von Äthyljodid unter Luftabschluß farbloses Polydibromphenylenoxyd (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **33** [1911], 204; H., OLSON, DANIELS, *Am. Soc.* **38** [1916], 1767). Beim Behandeln des orangeroten Silbersalzes mit 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. Nr. 620) in Chloroform entsteht nicht 3.5.3'.5'-Tetrabrom-diphenochinon-(4.4')-dibromid-(1.1')(?) (KASTLE, LOEVENHART, *Am.* **27** [1902], 33; vgl. H **7**, 734), sondern farbloses Polydibromphenylenoxyd (H., W., *Am. Soc.* **43**, 133). Das Natriumsalz gibt mit Triphenylchlormethan in siedendem Benzol [Triphenylmethyl]-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther; es reagiert jedoch nicht mit tert.-Butylbromid (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* **48**, 750). Beim Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 140° entsteht 2.4.6-Tribrom-anisol (FRÈREJACQUE, *A. ch.* [10] **14**, 191 Anm. 2; SIMON, FR., *C. r.* **178**, 1283). Wärmetönung bei der Einw. von 2.4.6-Tribrom-phenol auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 745. Geschwindigkeit der Reaktion mit Pyridin bei 16—18°: TRONOW, Ж. **58**, 1288; *C.* **1927** II, 1145. — Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 146. — Nachweis als [2.4.6-Tribrom-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther: LYMAN, REID, *Am. Soc.* **42**, 616; vgl. HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1809.

$KC_6H_2OBr_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6-Tribrom-phenol in Benzol mit alkoholischer Kalilauge unter 30—40 mm Druck auf 35° (HUNTER, WOOLLETT, *Am. Soc.* **43**, 145). Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — Orangerotes Silbersalz. Nimmt in Kohlendioxyd-Äther hellorangegelbe Farbe an; bei Zimmertemperatur kehrt die orangerote Farbe zurück (HUNTER, WOOLLETT, *Am. Soc.* **43**, 145). — $HO \cdot Cd \cdot O \cdot C_6H_2Br_3$. Gelbliches Pulver (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 433102; *C.* **1926** II, 2494; *Frdl.* **15**, 1598). Wirkt blutstillend. — Wismutsalz. Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 182. Quantitative Bestimmung: HENNINGS, *Apoth.-Ztg.* **35**, 53; *C.* **1920** II, 575.

Farbloses Polydibromphenylenoxyd $(C_6H_2OBr_2)_x$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2.4.6-Tribrom-phenols beim Kochen mit Benzol oder neben der orangefarbenen Form bei der Einw. von Bromdampf in Gegenwart von wenig Wasser (HUNTER, WOOLLETT, *Am. Soc.* **43**, 145). Aus dem orangeroten Silbersalz des 2.4.6-Tribrom-phenols beim Behandeln mit Äthyljodid unter Luftabschluß (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **33** [1911], 204; H., OLSON, DANIELS, *Am. Soc.* **38** [1916], 1767) oder bei der Einw. von 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) in Chloroform (HUN., WOO., *Am. Soc.* **43**, 133). Aus 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. Nr. 620) beim Bestrahlen der Schwefelkohlenstoff-Lösung mit Sonnenlicht (KASTLE, LOEVENHART, *Am.* **27** [1902], 34; HUN., WOO., *Am. Soc.* **43**, 132) oder beim Behandeln mit Quecksilber in Benzol unter Luftabschluß (HUN., WOO., *Am. Soc.* **43**, 132). — Amorphes Pulver (aus Chloroform + Alkohol). Sintert bei 260° und zersetzt sich bei 270—290° (TORREY, HUN., *Am. Soc.* **33**, 204). Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Gemischen von Benzol und Alkohol (HUN., WOO., *Am. Soc.* **43**, 139, 145). Absorptionsspektrum der Lösung in Chloroform im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: HUN., WOO., *Am. Soc.* **43**, 141.

Orangefarbenes Polydibromphenylenoxyd $(C_6H_2OBr_2)_x$. *B.* Bei der Einw. von Bromdampf auf das Kaliumsalz des 2.4.6-Tribrom-phenols in Gegenwart von wenig Wasser, neben der farblosen Form (HUNTER, WOOLLETT, *Am. Soc.* **43**, 145). Orangefarbener Niederschlag (aus Benzol + Alkohol). Leichter löslich in Gemischen von Benzol und Alkohol als die farblose Form. Absorptionsspektrum der Lösung in Chloroform im sichtbaren und ultravioletten Gebiet H., W.

Methyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther, 2.4.6-Tribrom-anisol $C_7H_5OBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH_3$ (H 205; E I 108). *B.* Bei längerem Erhitzen von 2.4-Dibrom-anisol mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbad (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 580). Aus 2.4.6-Tribrom-phenol beim

Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 140° (Frèrejacque, *A. ch.* [10] **14**, 191 Anm. 2; Simon, Fr., *C. r.* **178**, 1283) oder bei der Einw von Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (Kohn, Fink, *M.* **44**, 192). — Stark doppelbrechende Nadeln (aus Alkohol). Krystallographisches: Hlawatsch, *M.* **44**, 192. F: 87° (K., F.). Kp: 297—299° (K., F.). D: 2,491 (Hl.). — Gibt bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anisol (K., Segel, *M.* **46**, 669), mit Salpeterschwefelsäure 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-anisol (K., Strassmann, *M.* **45**, 601).

Äthyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther, 2.4.6-Tribrom-phenetol $C_8H_7OBr_3$ = $C_6H_2Br_3\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 205). *B.* Bei längerer Einw. von überschüssigem Brom auf Phenetol (Raiford, Birosel, *Am. Soc.* **51**, 1777 Anm. 8). Beim Behandeln von Phenetol-sulfonsäure-(4) mit Brom in Wasser (Datta, Bhoumik, *Am. Soc.* **43**, 309). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 74° (D., Bh.).

[β.γ-Dibrom-propyl]-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther $C_9H_7OBr_5$ = $C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Allyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther in Chloroform unter Kühlung (Raiford, Birosel, *Am. Soc.* **51**, 1777). — Nadeln (aus Ligroin). F: 42,5—43,5°.

Isopropyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther $C_9H_9OBr_3$ = $C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tribrom-phenol mit Isopropylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton (Raiford, Birosel, *Am. Soc.* **51**, 1778). — F: 40°. Kp_{30}: 190°.

Allyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther $C_9H_7OBr_3$ = $C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (H 205). Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform unter Kühlung [β.γ-Dibrom-propyl]-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther (Raiford, Birosel, *Am. Soc.* **51**, 1777).

Äthylenglykol-bis-[2.4.6-tribrom-phenyläther] $C_{14}H_8O_2Br_6$ = $C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tribrom-phenol mit Äthylenbromid in Natriumäthylat-Lösung (Kohn, Fink, *M.* **44**, 194). — Nadeln (aus Benzol und Alkohol). F: 222—223°. Sehr leicht löslich in warmem Benzol.

β.β'-Bis-[2.4.6-tribrom-phenoxy]-diäthylsulfid $C_{16}H_{12}O_2Br_6S$ = $(C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S$. *B.* Beim Erhitzen von β.β'-Dichlor-diäthylsulfid mit 2.4.6-Tribrom-phenol in alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (Helfrich, Reid, *Am. Soc.* **42**, 1219). — Pulver (aus Alkohol). F: 118,5° (korr.). Unlöslich in kaltem Alkohol.

Trimethylenglykol-bis-[2.4.6-tribrom-phenyläther] $C_{15}H_{10}O_2Br_6$ = $C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tribrom-phenol mit Trimethylenbromid in Natriumäthylat-Lösung (Kohn, Fink, *M.* **44**, 195). — Nadeln (aus Benzol und Alkohol). F: 163—165°.

[α-Methoxy-isopropyl]-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther $C_{10}H_{11}O_2Br_3$ = $C_6H_2Br_3\cdot O\cdot C(O\cdot CH_3)(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von [α-Brom-isopropyl]-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther mit Methanol, zuletzt bei Gegenwart von Silbernitrat (Birosel, *Philippine J. Sci.* **34**, 158; *C.* **1928** I, 1024). — Krystalle. F: 118—120°.

[α-Äthoxy-isopropyl]-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther $C_{11}H_{13}O_2Br_3$ = $C_6H_2Br_3\cdot O\cdot C(O\cdot C_2H_5)(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von [α-Brom-isopropyl]-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther mit Alkohol (Birosel, *Philippine J. Sci.* **34**, 159; *C.* **1928** I, 1024). — Krystalle. F: 130° bis 132°.

Aceton-bis-[2.4.6-tribrom-phenylacetal] $C_{15}H_{10}O_2Br_6$ = $(C_6H_2Br_3\cdot O)_2C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von [α-Brom-isopropyl]-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther mit Phenol und Kaliumcarbonat in Aceton und Bromieren des bei 125—130° schmelzenden Reaktionsprodukts in Chloroform (Birosel, *Philippine J. Sci.* **34**, 159; *C.* **1928** I, 1024). — Nadeln (aus Petroläther). F: 86,5°.

[α-Brom-isopropyl]-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther $C_9H_8OBr_4$ = $C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Durch tagelange Einw. von Brom auf Isopropyl-[4-brom-phenyl]-äther in Chloroform (Birosel, *Philippine J. Sci.* **34**, 157; *C.* **1928** I, 1024). — Nadeln (aus Petroläther). F: 93°. — Liefert beim Kochen mit Phenol und Kaliumcarbonat in Aceton ein bei 125—130° schmelzendes Produkt, das mit Brom in Chloroform Aceton-bis-[2.4.6-tribrom-phenylacetal] gibt.

[2.4.6-Tribrom-phenyl]-acetat $C_8H_5O_2Br_3$ = $C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 205; E I 108). *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenol und Acetylschwefelsäure unterhalb 0° (van Peski, *R.* **40**, 116). — F: 83°.

Buttersäure-[2.4.6-tribrom-phenylester] $C_{10}H_9O_2Br_3$ = $C_6H_2Br_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenol und Butyrylschwefelsäure unterhalb 0° (van Peski, *R.* **40**, 745). — F: 6—9°. Kp_{18}: 192,8° (korr.).

[2.4.6-Tribrom-phenyl]-hypobromit $C_6H_2OBr_4$ = $C_6H_2Br_3\cdot OBr$. **Diese Konstitution kommt vielleicht für das sog. Tribromphenolbrom in Betracht (s. 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3), Syst. Nr. 620; vgl. H 7, 146).**

3.4.5-Tribrom-phenol $C_6H_3OBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dibrom-phenol und 1 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung (KOHN, SOLTÉSZ, *M.* **46**, 247). — Trikline Krystalle (aus Benzol und Ligroin) (HLAWATSCH, *M.* **46**, 247). F: 129° (K., S.). — Die Lösung in Eisessig liefert beim Einleiten von mit Kohlendioxyd verd. Chlor (2 Mol) unter Kühlung 2.6-Dichlor-3.4.5-tribrom-phenol (K., ZANDMANN, *M.* **47**, 373). Beim Erwärmen in verd. Kalilauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung entsteht 3.4.5-Tribrom-2.6-dijod-phenol (K., KARLIN, *M.* **48**, 610).

Methyl-[3.4.5-tribrom-phenyl]-äther, 3.4.5-Tribrom-anisol $C_7H_5OBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3.4.5-Tribrom-phenol mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Natronlauge, zuletzt auf dem Wasserbad (KOHN, SOLTÉSZ, *M.* **46**, 249). — Krystalle (aus Alkohol). F: 91—94° (K., S.). Kp: 300—310° (unter geringer Zersetzung) (K., S.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure (K., S.) oder mit Salpeterschwefelsäure (K., KARLIN, *M.* **48**, 609) 3.4.5-Tribrom-2.6-dinitro-anisol.

4-Chlor-2.3.6-tribrom-phenol $C_6H_2OClBr_3$, Formel I. *B.* Beim Schmelzen von 6-Chlor-2.4.6-tribrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. Nr. 620) unter konz. Schwefelsäure (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 109). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 104°. — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure Tribromchinon.

4-Chlor-2.3.6-tribrom-anisol $C_7H_4OClBr_3 = C_6HClBr_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2.3.6-tribrom-phenol, Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 111). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94° (korr.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure 4-Chlor-2.5.6-tribrom-3-nitro-anisol.

6-Chlor-2.4.5-tribrom-phenol $C_6H_2OClBr_3$, Formel II. *B.* Beim Einleiten von 1 Mol mit Kohlendioxyd verd. Chlor in eine Lösung von 2.4.5-Tribrom-phenol in Eisessig unter Kühlung (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 225). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 101°.

6-Chlor-2.4.5-tribrom-anisol $C_7H_4OClBr_3 = C_6HClBr_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2.4.5-tribrom-phenol, Dimethylsulfat und wäßr. Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 226). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82°. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in der Kälte 6-Chlor-2.4.5-tribrom-3-nitro-anisol.

3-Chlor-2.4.6-tribrom-phenol $C_6H_2OClBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer wäßr. Suspension von m-Chlorphenol mit Brom-Kaliumbromid-Lösung (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 362). In geringer Menge bei der Einw. von Brom auf 5-Chlor-phenol-sulfonsäure-(2) (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2923). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105—106° (korr.) (K., Z.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur 3-Chlor-2.6-dibrom-chinon (K., Z.).

3-Chlor-2.4.6-tribrom-anisol $C_7H_4OClBr_3 = C_6HClBr_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-2.4.6-tribrom-phenol mit Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 363). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96° (korr.). Kp_{766}: 323—325°. — Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur entsteht 5-Chlor-2.4.6-tribrom-3-nitro-anisol.

6-Chlor-2.4.5 (oder 2.3.4)-tribrom-phenol $C_6H_2OClBr_3$, Formel III oder IV oder Gemisch beider Isomeren. *B.* Beim Schmelzen von 4-Chlor-2.6.6-tribrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Syst. Nr. 620) unter konz. Schwefelsäure (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 360). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. — Gibt mit Dimethylsulfat und Kalilauge einen Methyläther [Nadeln; F: 87°; Kp_{757}: 320—325°].

4.6-Dichlor-2.3.5-tribrom-phenol $C_6HOCl_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2.4-Dichlor-phenol mit überschüssigem Brom und etwas Eisenpulver (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 215). Beim Einleiten von mit Kohlendioxyd verd. Chlor (2 Mol) in eine Lösung von 2.3.5-Tribrom-phenol in Eisessig unter Kühlung (KOHN, KARLIN, *M.* **48**, 607). — Krystalle (aus Eisessig). Trikline Krystalle (aus Alkohol) (HLAWATSCH, *M.* **47**, 215). F: 209° (korr.) (K., D.). D: 2,859 (HL.). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure 6-Chlor-2.3.5-tribrom-chinon (K., D.). Beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Benzol entsteht 2.4-Dichlor-3.5-dibrom-phenol (K., D.).

4.6-Dichlor-2.3.5-tribrom-anisol $C_7H_3OCl_2Br_3 = C_6Cl_2Br_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dichlor-2.3.5-tribrom-phenol mit überschüssigem Dimethylsulfat und verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 216; KOHN, KARLIN, *M.* **48**, 607). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145° (Ko., KA.). Kp_{752}: 350—355° (Ko., D.).

3.5-Dichlor-2.4.6-tribrom-phenol $C_6HOCl_2Br_3$, Formel I (H 206). *B.* Aus 3.5-Dichlor-phenol und Brom in Eisessig unter Kühlung (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 237). — Trikline Prismen (aus Eisessig) (HLAWATSCH). F: 189° (K., PF.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure 3.5-Dichlor-2.6-dibrom-chinon (K., PF.).

3.5-Dichlor-2.4.6-tribrom-anisol $C_7H_3OCl_2Br_3 = C_6Cl_2Br_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dichlor-2.4.6-tribrom-phenol mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 238). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149° bis 150°. Kp_{743}: 349—350°.

2.6-Dichlor-3.4.5-tribrom-phenol $C_6HOCl_2Br_3$, Formel II. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2.6-Dichlor-4-brom-phenol mit überschüssigem Brom in Gegenwart von Eisenpulver (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 223). Beim Einleiten von mit Kohlendioxyd verd. Chlor (2 Mol) in eine Lösung von 3.4.5-Tribrom-phenol in Eisessig unter Kühlung (K., ZANDMANN, *M.* **47**, 373). — Krystalle (aus Eisessig), monoklin-domatische(?) Krystalle (aus Alkohol) (HLAWATSCH, *M.* **47**, 223). F: 223,5° (korr.) (K., D.). D: 2,786 (HL.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (K., D.). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure 3.5-Dichlor-2.6-dibrom-chinon (K., D.). Gibt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Benzol auf dem Wasserbad 2.6-Dichlor-3.5-dibrom-phenol (K., D.).

2.6-Dichlor-3.4.5-tribrom-anisol $C_7H_3OCl_2Br_3 = C_6Cl_2Br_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dichlor-3.4.5-tribrom-phenol mit Dimethylsulfat und verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 223; K., ZANDMANN. *M.* **47**, 374). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (korr.) (K., D.). Kp_{765}: 335—345° (K., D.).

2.3.4.6-Tetrabrom-phenol $C_6H_2OBr_4$, s. nebenstehende Formel (H 206). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 3-Brom-phenol mit 2 Mol Brom in Eisessig (HODGSON, WALKER, NIXON, *Soc.* **1933**, 1054; vgl. KOHN, STRASSMANN, *M.* **45**, 602; K., SUSSMANN, *M.* **46**, 575). Aus 2.4.5-Tribrom-phenol und 1 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung (K., PFEIFER, *M.* **48**, 224). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Pikrinsäure mit 3 Mol Brom in Gegenwart von etwas Jod im Rohr auf 220—250° (DHAR, *Soc.* **117**, 996). — F: 120° (DH.), 114° (K., PF.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure Tribromchinon (K., SUSSMANN, *M.* **46**, 579; K., PF.). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig 2.4.5-Tribrom-phenol (K., PF.). Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Benzol entsteht 3-Brom-phenol (K., FINK, *M.* **44**, 185). Beim Erwärmen mit Kaliumnitrit in Eisessig erhält man 4.5.6-Tribrom-2-nitro-phenol (K., S.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Pyridin bei 16—18°: TRONOW, Ж. **58**, 1288; *C.* **1927** II, 1145.

Methyl-[2.3.4.6-tetrabrom-phenyl]-äther, 2.3.4.6-Tetrabrom-anisol $C_7H_4OBr_4 = C_6HBr_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol beim Erwärmen mit Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (KOHN, FINK, *M.* **44**, 194). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106° (K., F.). Kp_{756}: 338—342° (geringe Zersetzung) (K., SUSSMANN, *M.* **46**, 578). — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure unter Kühlung 2.4.5.6-Tetrabrom-3-nitro-anisol (K., STRASSMANN, *M.* **45**, 600).

Äthylenglykol-bis-[2.3.4.6-tetrabrom-phenyläther] $C_{14}H_6O_2Br_8 = C_6HBr_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6HBr_4$. *B.* Beim Kochen von 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol mit Äthylenbromid in Natriumäthylat-Lösung (KOHN, FINK, *M.* **44**, 195). — Nadeln. F: 177°. Sehr leicht löslich in warmem Benzol.

Trimethylenglykol-bis-[2.3.4.6-tetrabrom-phenyläther] $C_{15}H_8O_2Br_8 = C_6HBr_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6HBr_4$. *B.* Beim Kochen von 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol mit Trimethylenbromid in Natriumäthylat-Lösung (KOHN, FINK, *M.* **44**, 195). — Niederschlag (aus Benzol und Alkohol). F: 149°.

[2.3.4.6-Tetrabrom-phenyl]-acetat $C_8H_4O_2Br_4 = C_6HBr_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 206). *B.* Beim Kochen von 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol mit Essigsäureanhydrid (KOHN, STRASSMANN, *M.* **45**, 601). — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 3.5.6-Tribrom-2-nitro-chinon.

6-Chlor-2.3.4.5-tetrabrom-phenol $C_6HOClBr_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2-Chlor-phenol mit überschüssigem Brom in Gegenwart von Eisenpulver (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 235). — Doppelbrechende Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig) (HLAWATSCH). F: 224° (korr.) (K., D.). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure 6-Chlor-2.3.5-tribrom-chinon (K., D.). Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Benzol auf dem Wasserbad entsteht 2-Chlor-3.5-dibrom-phenol (K., D.).

6-Chlor-2.3.4.5-tetrabrom-anisol $C_7H_3OClBr_4 = C_6ClBr_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 6-Chlor-2.3.4.5-tetrabrom-phenol mit Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge

auf dem Wasserbad (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* 47, 236). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158,5° korr.). Kp_{765}: 346—350°.

5-Chlor-2.3.4.6-tetrabrom-phenol $C_6HOClBr_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 3-Chlor-phenol mit überschüssigem Brom in Gegenwart von Eisenpulver (KOHN, ZANDMANN, *M.* 47, 367). — Nadeln (aus Eisessig). F: 209—210° (korr.) (K., Z.), 205° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2079). — Gibt beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Benzol 5-Chlor-3-brom-phenol und wenig Brombenzol (K., Z.).

OH; Br, Br; Br, Cl; Br

4-Chlor-2.3.5.6-tetrabrom-phenol $C_6HOClBr_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 4-Chlor-phenol mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Eisenpulver (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* 47, 228). — Gelbliche monokline Nadeln (aus Alkohol) (HLAWATSCH). F: 215° (korr.) (K., D.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure Tetrabromchinon. Beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Benzol entsteht 4-Chlor-3.5-dibrom-phenol.

OH; Br, Br; Br, Br; Cl

4-Chlor-2.3.5.6-tetrabrom-anisol $C_7H_3OClBr_4 = C_6ClBr_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-2.3.5.6-tetrabrom-phenol mit überschüssigem Dimethylsulfat und verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* 47, 230). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161° (korr.). Kp_{756}: 353—355°.

Pentabromphenol $C_6HOBr_5 = C_6Br_5 \cdot OH$ (H 206; E I 108). *B.* Aus Phenol durch Einw. von überschüssigem Brom bei Gegenwart von Aluminiumbromid (KOHN, FINK, *M.* 44, 187) oder besser bei Gegenwart von Eisenpulver (Ko., PFEIFER, *M.* 48, 221). Aus 2.4.6-Trijod-phenol und überschüssigem Brom in Gegenwart von Aluminium (Ko., DÖMÖTÖR, *M.* 47, 212). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Pikrinsäure mit Brom in Gegenwart von Jod im Rohr auf 220—250° (DHAR, *Soc.* 117, 996). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 225° (Ko., F.; DH.), 229,5° (korr.) (LUCAS, KEMP, *Am. Soc.* 43, 1660). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* 23, 590; *C.* **1927** II, 379.

Liefert bei kurzem Kochen mit Zinkstaub und Eisessig 2.4.5-Tribrom-phenol und andere Produkte (KOHN, PFEIFER, *M.* 48, 222; vgl. HENLEY, TURNER, *Soc.* **1930**, 933). Gibt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Benzol 3.5-Dibrom-phenol und Brombenzol (KOHN, FINK, *M.* 44, 188). Bei 42-stdg. Erhitzen mit 1n-alkoh. Kalilauge auf 151° werden 39,1% des Broms abgespalten (CLARK, CROZIER, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **19** III, 155; *C.* **1926** II, 20). — Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe, die sich beim Erwärmen der Lösung vertieft und beim Abkühlen wieder verblaßt (LUCAS, KEMP, *Am. Soc.* 43, 1656).

Ammoniumsalz. Spaltet bei 110° Ammoniak ab unter Bildung von Pentabromphenol (LUCAS, KEMP, *Am. Soc.* 43, 1663). — Natriumsalz. Nadeln (L., KE.). — Farbloses, stabiles Silbersalz AgC_6OBr_5. *B.* Aus dem blaßroten Silbersalz beim Erhitzen für sich oder in Gegenwart von wenig Alkohol oder verd. Ammoniak (L., KE., *Am. Soc.* 43, 1661). Beim Behandeln des Natriumsalzes des Pentabromphenols in 0,01 n-Ammoniak-Lösung mit Silbernitrat-Lösung (L., KE.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Brombenzol. Löst sich in wäßrig-alkoholischem Ammoniak mit citronengelber Farbe. Reagiert mit Äthyljodid in Äther nur langsam unter Bildung von Äthyl-pentabromphenyl-äther. — Blaßrotes, instabiles Silbersalz AgC_6OBr_5. *B.* Durch Zugabe von Silbernitrat-Lösung zu einer Lösung von Pentabromphenol in Natronlauge (L., KE.). Beim Erhitzen des Salzes $AgC_6OBr_5 + 2NH_3$ (s. u.) auf 120° (L., KE). Blaßroter Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Brombenzol. Löst sich in wäßrig-alkoholischem Ammoniak mit citronengelber Farbe. Das trockne Salz färbt sich bei Einw. von Äthyljodid anfangs grün, dann schwarz und schließlich gelb; in feuchtem Zustand entsteht mit Äthyljodid in Äther Äthyl-pentabromphenyl-äther. — $AgC_6OBr_5 + 2NH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Pentabromphenols und Silbernitrat in 2n-Ammoniak (L., KE., *Am. Soc.* 43, 1663). Aus dem blaßroten oder farblosen Silbersalz beim Erwärmen mit konz. Ammoniak oder beim Aufbewahren in Ammoniak-Atmosphäre (L., KE.). Citronengelbe Nadeln. Verliert bei Zimmertemperatur langsam Ammoniak. Beim Erhitzen auf 100—110° entsteht das blaßrote Silbersalz. Löst sich in wäßrig-alkoholischem Ammoniak mit citronengelber Farbe. — $NH_4C_6OBr_5 + AgC_6OBr_5 + 2NH_3 + H_2O$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Pentabromphenols und Silbernitrat-Lösung in 0,2 n-Ammoniak (L., KE.). Aus dem blaßroten oder farblosen Silbersalz beim Behandeln mit 0,2 n-Ammoniak (L., KE.). Krystalle. Spaltet im Vakuum über Phosphorpentoxyd oder beim Erhitzen auf 120° 3 Mol Ammoniak und 1 Mol Wasser ab und wird dabei rötlich. Färbt sich auch beim Behandeln mit Wasser oder verd. Säuren rötlich. Gibt beim Kochen mit Alkohol das farblose Silbersalz des Pentabromphenols und Pentabromphenol. Bei der Einw. von verd. Natronlauge entsteht das Natriumsalz des Pentabromphenols.

Methyl-pentabromphenyl-äther, Pentabromanisol $C_7H_3OBr_5 = C_6Br_5 \cdot O \cdot CH_3$ (E I 108). *B.* Aus Pentabromphenol und Dimethylsulfat in verd. Natronlauge, zuletzt auf

dem Wasserbad (KOHN, FINK, *M.* **44**, 194). — F: 173—174°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Äthyl-pentabromphenyl-äther, Pentabrom-phenetol $C_8H_5OBr_5 = C_6Br_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ (E I 108). *B.* Bei der Umsetzung von feuchtem, farblosem oder besser von blaßrotem Pentabromphenolsilber mit Äthyljodid in Äther (LUCAS, KEMP, *Am. Soc.* **43**, 1661). — F: 134° bis 135° (korr.).

d) Jod-Derivate des Phenols.

2-Jod-phenol, o-Jod-phenol C_6H_5OI, s. nebenstehende Formel (H 207; E I 109). *B.* Aus 2-Jod-anilin durch Diazotieren und Verkochen mit verd. Schwefelsäure im Wasserdampfstrom (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 2263). Neben 2.4-Dijod-phenol und 2.4.6-Trijod-phenol beim Behandeln von 2-Acetoxymercuri-phenol oder 2-Chlormercuri-phenol mit Jod in Alkohol (MAMELI, *G.* **52** I, 363, 365). — *Darst.* aus 2-Chlormercuri-phenol und Jod in Chloroform: WHITMORE, HANSON, *Org. Synth.* Coll. Vol. I [1932], S. 319; deutsche Ausgabe, S. 323. — Geschwindigkeit der Reduktion durch Jodwasserstoff in Eisessig bei 25°: SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, *Soc.* **125**, 1319. Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Essigsäure unter Kühlung 2-Jod-4-nitroso-phenol (Syst. Nr. 671) (HOD., M., *Soc.* **127**, 2263). Beim Behandeln der Lösung in Benzol mit Isoamylnitrit und Eisessig entsteht 6-Jod-2-nitro-phenol (HOD., M., *Soc.* **127**, 2263). Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 6-Jod-2.4-dinitro-phenol (HOD., *Soc.* **1927**, 1142; vgl. HOD., M., *Soc.* **127**, 1601). Über die Einw. von Chloroform oder Bromoform in Natronlauge nach REIMER-TIEMANN vgl. HOD., JENKINSON, *Soc.* **1929**, 1641. — Bactericide Wirkung: ISHIWARA, *Z. Immunitätsf. Therap.* **40** [1924], 436; vgl. J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 147.

OH, I (Strukturformel)

Methyl-[2-jod-phenyl]-äther, 2-Jod-anisol $C_7H_7OI = C_6H_4I \cdot O \cdot CH_3$ (H 207; E I 109). Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 147.

2-Methoxy-phenyljodidchlorid $C_7H_7OCl_2I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot ICl_2$ (H 207). Hellgelbe Masse. F: ca. 63° (Zers.) (INGOLD, SMITH, VASS, *Soc.* **1927**, 1248). — Gibt beim Aufbewahren unter Chlorwasserstoff-Entwicklung entgegen den Angaben von JANNASCH, HINTERSKIRCH (*B.* **31** [1898], 1711) nicht 5-Chlor-2-jod-anisol, sondern hauptsächlich 4-Chlor-2-jod-anisol und ein rosa Öl (IN., SM., V.).

2-Äthoxy-phenyljodidchlorid $C_8H_9OCl_2I = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot ICl_2$ (H 207). Beim Aufbewahren entsteht unter Chlorwasserstoff-Entwicklung entgegen den Angaben von JANNASCH, NAPHTHALI (*B.* **31** [1898], 1711) nicht 5-Chlor-2-jod-phenetol, sondern 4-Chlor-2-jod-phenetol (INGOLD, SMITH, VASS, *Soc.* **1927**, 1248 Anm.).

3-Jod-phenol C_6H_5OI, s. nebenstehende Formel (H 207; E I 109). Bei der Nitrierung mit Natriumnitrat und verd. Schwefelsäure erhält man 3-Jod-4-nitro-phenol und wenig 5-Jod-2-nitro-phenol (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 2263; **1927**, 632). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) und rauchender Schwefelsäure (27% SO_3) je nach den Bedingungen wechselnde Mengen von 3-Jod-2-nitro-phenol, 3-Jod-2.6-dinitrophenol und 3-Jod-2.4.6-trinitro-phenol (H., M., *Soc.* **1927**, 633). Mit 90,5%iger Salpetersäure und Eisessig entstehen 5-Jod-2.4-dinitro-phenol und andere Produkte (H., M., *Soc.* **1927**, 634). Verliert beim Kochen mit Wasser Jod (H., M., *Soc.* **1927**, 632). Wird durch konz. Schwefelsäure zersetzt (H., M., *Soc.* **1927**, 631). Liefert beim Erhitzen mit Chloroform und einer Mischung von gelöschtem Kalk und Soda in Wasser 4-Jod-salicylaldehyd und 2-Jod-4-oxy-benzaldehyd (H., JENKINSON, *Soc.* **1927**, 1740, 3043). Über das Mengenverhältnis der beiden Aldehyde bei Ausführung der Reaktion nach REIMER-TIEMANN vgl. H., J., *Soc.* **1929**, 469, 1641.

OH, I (Strukturformel)

4-Jod-phenol, p-Jod-phenol C_6H_5OI, s. nebenstehende Formel (H 208; E I 109). *B.* Zur Bildung aus Phenol und Jod in alkal. Lösung vgl. VORTMANN, *B.* **56**, 236. — *Darst.* Durch Diazotieren von 4-Amino-phenol in schwefelsaurer Lösung und Erhitzen der Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumjodid-Lösung bei Gegenwart von Kupferpulver (DAINS, EBERLY, *Org. Synth.* **15** [1935], 39). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Kalilauge Phenol (KELBER, *B.* **54**, 2259). Geschwindigkeit dieser Reaktion: K. Geschwindigkeit der Reaktion mit Jodwasserstoff in Eisessig bei 25°: SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, *Soc.* **125**, 1319. Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig 4-Jod-2-nitro-phenol (HODGSON, *Soc.* **1927**, 1141; ROBERTS, DE WORMS, CLARK, *Soc.* **1935**, 199); bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure entsteht 4-Jod-2.6-dinitro-phenol (HOD., *Soc.* **1927**, 1142; vgl. HOD., MOORE, *Soc.* **127**, 1601).

OH, I (Strukturformel)

Methyl-[4-jod-phenyl]-äther, 4-Jod-anisol $C_7H_7OI = C_6H_4I\cdot O\cdot CH_3$ (H 208; E I 109). Zur Bildung aus Anisol, Quecksilberoxyd und Jod nach BRENANS (*Bl.* [3] **25** [1901], 819) vgl. BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* **50**, 1229. Aus 4-Methoxy-phenyl-quecksilberacetat und Jod-Kaliumjodid-Lösung (DIMROTH, *B.* **54**, 1506). — F: 51—52° (D.). Kp: 239—239,5° (BL., SM., *Am. Soc.* **50**, 3389). — Liefert bei der Hydrierung mit Hydrazin in siedender 5%iger methylalkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat 4.4'-Dimethoxy-diphenyl und Anisol; bei Gegenwart von Jodbenzol erhält man außer 4.4'-Dimethoxy-diphenyl 4-Methoxy-diphenyl und Diphenyl (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **62**, 2618). — Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 148.

4-Jodo-anisol, Isoform $C_7H_7O_3I = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot IO_2$ (H 208). Spaltet im trocknen Zustand wie in wäßr. Suspension am Sonnenlicht Jod ab (BACHEM, KRIENS, *Bio. Z.* **120**, 248).

4-Jod-diphenyläther $C_{12}H_9OI = C_6H_4I\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Diazotierung von 4-Amino-diphenyläther in verd. Salzsäure und Behandlung der Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumjodid (SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2367). — Platten (aus verd. Methanol). F: 48°. — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig 4-Brom-4'-jod-diphenyläther.

4-Brom-4'-jod-diphenyläther $C_{12}H_8OBrI = C_6H_4I\cdot O\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Jod-diphenyläther und Brom in Eisessig (SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2367). Durch Diazotierung von 4'-Brom-4-amino-diphenyläther und Behandlung des Diazoniumsalzes mit Kaliumjodid (Sc.). — Platten (aus verd. Methanol). F: 72°.

4.4'-Dijod-diphenyläther $C_{12}H_8OI_2 = C_6H_4I\cdot O\cdot C_6H_4I$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Jodmonochlorid auf Diphenyläther in Essigsäure (SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2367). Durch Diazotierung von 4'-Jod-4-amino-diphenyläther und Behandlung des Diazoniumsalzes mit Kaliumjodid (Sc.). — Platten (aus Methanol). F: 139°.

4-Phenoxy-phenyljodidchlorid $C_{12}H_9OCl_2I = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot ICl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine 5%ige Lösung von 4-Jod-diphenyläther in Tetrachlorkohlenstoff (SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2367). — Gelbe Nadeln.

4-Jod-phenoxyessigsäure $C_8H_7O_3I = C_6H_4I\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Phenoxyessigsäure mit der berechneten Menge Jod in Chloroform in Gegenwart von etwas Jodsäure (MAMELI, GAMBETTA, RIMINI, *G.* **50** I, 173). Beim Erhitzen von 4-Jod-phenol mit Chloressigsäure in Natronlauge (M., G., R., *G.* **50** I, 178). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in kaltem Petroläther, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,19) 4-Jod-3-nitro-phenol. Zersetzt sich beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure. — $KC_8H_6O_3I$. Schuppen (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_8H_6O_3I)_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln (aus Wasser). — $AgC_8H_6O_3I$. Amorph. Wird am Licht braunviolett. — $Ca(C_8H_6O_3I)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Wasser.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_3I = C_6H_4I\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Phenoxyessigsäure mit der berechneten Menge Jod in Alkohol in Gegenwart von etwas Jodsäure, neben wenig 4-Jod-phenoxyessigsäure (MAMELI, GAMBETTA, RIMINI, *G.* **50** I, 173, 176). — Tafeln von fruchtartigem Geruch (aus Petroläther). F: 62—63°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther.

Amid $C_8H_8O_2NI = C_6H_4I\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung des Äthylesters mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (MAMELI, GAMBETTA, RIMINI, *G.* **50** I, 176). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165—166°.

3-Chlor-2-jod-anisol C_7H_6OClI, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-2-amino-anisol nach SANDMEYER (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1928**, 192). — Krystalle. F: 53,5°.

[Formel: Benzolring mit O·CH₃, I, Cl]

6-Chlor-2-methoxy-phenyljodidchlorid $C_7H_6OCl_3I = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Cl\cdot ICl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3-Chlor-2-jod-anisol in Chloroform (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2921). — Hellgelbe Prismen. F: 72° (Zers.). — Geht beim Aufbewahren in 3.4-Dichlor-2-jod-anisol über.

4-Chlor-2-jod-anisol C_7H_6OClI, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der von JANNASCH, HINTERSKIRCH (*B.* **31** [1898], 1711) als 5-Chlor-2-jod-anisol beschriebenen Verbindung zu (INGOLD, SMITH, VASS, *Soc.* **1927**, 1246). — *B.* Beim Diazotieren von 4-Chlor-2-amino-anisol in verd. Salzsäure unterhalb 5° und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung mit überschüssigem Kaliumjodid (INGOLD, SMITH, VASS, *Soc.* **1927**, 1248). — Platten (aus Ligroin). F: 48°.

[Formel: Benzolring mit O·CH₃, I, Cl]

5-Chlor-2-methoxy-phenyljodidchlorid $C_7H_6OCl_3I = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Cl\cdot ICl_2$. Diese Konstitution kommt der von JANNASCH, HINTERSKIRCH (*B.* **31** [1898], 1713) als 4-Chlor-2-methoxy-phenyljodidchlorid beschriebenen Verbindung zu (INGOLD, SMITH, VASS, *Soc.* **1927**, 1249). — F: ca. 76° (Zers.) (IN., SM., V.). — Zersetzt sich beim Stehenlassen in Chloro-

form-Lösung in 4-Chlor-2-jod-anisol und 4.x-Dichlor-2-jod-anisol. Beim Aufbewahren in Chloroform in Gegenwart von Acetanilid entstehen unter Chlorwasserstoff-Entwicklung 4-Chlor-acetanilid und 4-Chlor-2-jod-anisol.

4-Chlor-2-jod-phenetol $C_8H_8OClI = C_6H_3ClI \cdot O \cdot C_2H_5$. Diese Konstitution kommt der von JANNASCH, NAPHTALI (*B.* **31** [1898], 1715) als 5-Chlor-2-jod-phenetol (vgl. H 6, 209) formulierten Verbindung zu (INGOLD, SMITH, VASS, *Soc.* **1927**, 1248 Anm).

5-Chlor-2-äthoxy-phenyljodidchlorid $C_8H_8OCl_3I = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot ICl_2$. Diese Konstitution kommt der von JANNASCH, NAPHTALI (*B.* **31** [1898], 1715) als 4-Chlor-2-äthoxy-phenyljodidchlorid (vgl. H 6, 209) formulierten Verbindung zu (INGOLD, SMITH, VASS, *Soc.* **1927**, 1248).

5-Chlor-2-jod-anisol C_7H_6OClI, s. nebenstehende Formel. Die von JANNASCH, HINTERSKIRCH (*B.* **31** [1898], 1711) unter dieser Formel beschriebene Verbindung (vgl. H 6, 209) ist von INGOLD, SMITH, VASS (*Soc.* **1927**, 1246) als 4-Chlor-2-jod-anisol erkannt worden.

O·CH₃ ·I Cl·

4-Chlor-2-methoxy-phenyljodidchlorid $C_7H_6OCl_3I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot ICl_2$. Die von JANNASCH, HINTERSKIRCH (*B.* **31** [1898], 1713) unter dieser Formel beschriebene Verbindung (vgl. H 6, 209) ist nach INGOLD, SMITH, VASS (*Soc.* **1927**, 1249) als 5-Chlor-2-methoxy-phenyljodidchlorid zu formulieren.

5-Chlor-2-jod-phenetol $C_8H_8OClI = C_6H_3ClI \cdot O \cdot C_2H_5$. Die von JANNASCH, NAPHTALI (*B.* **31**, [1898] 1715) beschriebene und unter dieser Formel registrierte Verbindung (H 6, 209) muß in Analogie zum entsprechenden Anisolderivat als 4-Chlor-2-jod-phenetol aufgefaßt werden (INGOLD, SMITH, VASS, *Soc.* **1927**, 1248 Anm.).

4-Chlor-2-äthoxy-phenyljodidchlorid $C_8H_8OCl_3I = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot ICl_2$. Die von JANNASCH, NAPHTHALI (*B.* **31** [1898], 1715) unter dieser Formel beschriebene Verbindung (vgl. H 6, 209) ist nach INGOLD, SMITH, VASS (*Soc.* **1927**, 1248 Anm.) als 5-Chlor-2-äthoxy-phenyljodidchlorid zu formulieren.

5-Chlor-3-jod-phenol C_6H_4OClI, Formel I. *B.* Aus 5-Chlor-3-amino-phenol nach SANDMEYER (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2079). — Nadeln (aus Petroläther). F: 60°.

5-Chlor-3-jod-anisol $C_7H_6OClI = C_6H_3ClI \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-3-amino-anisol nach SANDMEYER (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2078). — F: 0°. Kp: 267—268°.

[5-Chlor-3-jod-phenyl]-acetat $C_8H_6O_2ClI = C_6H_3ClI \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 47° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2079).

3.4-Dichlor-2-jod-anisol $C_7H_5OCl_2I$, Formel II. *B.* Beim Aufbewahren von 6-Chlor-2-methoxy-phenyljodidchlorid (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2921). Aus 3.4-Dichlor-2-amino-anisol durch Diazotieren und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumjodid (H., K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84°.

I. (OH; Cl·; ·I)   II. (O·CH₃; ·I; ·Cl; Cl)   III. (O·CH₃; Cl·; ·I; ·Cl)   IV. (OH; Cl·; ·I; Cl)

3.6-Dichlor-2-jod-anisol $C_7H_5OCl_2I$, Formel III. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-amino-anisol durch Diazotieren und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumjodid (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2923). — Nadeln (aus Petroläther). F: 21°.

4.6-Dichlor-2-jod-phenol $C_6H_3OCl_2I$, Formel IV. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dichlor-phenol in verd. Natronlauge (1 Mol) mit 1 Mol Jod in Kaliumjodid-Lösung (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 594). Aus 3.5-Dichlor-salicylsäure und Jod-Kaliumjodid-Lösung in verd. Natronlauge (BRENANS, GIROD, *C. r.* **186**, 1555). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 63° (K., S.). Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln (BR., G.).

4.6-Dichlor-2-jod-anisol $C_7H_5OCl_2I = C_6H_2Cl_2I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-2-jod-phenol und überschüssigem Dimethylsulfat in 20%iger Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 594). — Prismen (aus Alkohol). F: 35°. Kp_{756}: 278—285°.

Hiermit identisch ist vielleicht ein Dichlorjodanisol, das bei der Einw. von Chlor auf 2-Jod-anisol und freiwilliger Zersetzung des Reaktionsprodukts oder beim Aufbewahren von 5-Chlor-2-methoxy-phenyljodidchlorid in Chloroform entstand (INGOLD, SMITH, VASS, *Soc.* **1927**, 1249). — Nadeln. F: 37°.

4.6-Dichlor-2-jod-phenetol $C_8H_7OCl_2I = C_6H_2Cl_2I \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dichlor-2-jod-phenol mit Äthyljodid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BRENANS, GIROD, *C. r.* **186**, 1555). — Öl. Kp: 290—294°.

[4.6-Dichlor-2-jod-phenyl]-acetat $C_8H_5O_2Cl_2I = C_6H_2Cl_2I\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dichlor-2-jod-phenol mit Acetanhydrid (BRENANS, GIROD, *C. r.* **186**, 1555). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 66°.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-jod-anisol $C_7H_3OCl_4I$, Formel I. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-anisol durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen des Diazoniumsalzes mit Kaliumjodid und Kupferpulver (BUREŠ, HAVLÍNOVÁ, *Č. čsl. Lékárn.* **9**, 155; *C.* **1929** II, 1403). — Nadeln (aus Methanol). F: 123°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol.

I. [Formel: O·CH₃, Cl, I, Cl, Cl, Cl] II. [Formel: OH, Br, I]

5-Brom-3-jod-phenol C_6H_4OBrI, Formel II. *B.* Aus 5-Brom-3-amino-phenol nach SANDMEYER (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2079). — Nadeln (aus Petroläther). F: 82,5°.

5-Brom-3-jod-anisol $C_7H_6OBrI = C_6H_3BrI\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-3-amino-anisol nach SANDMEYER (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2078). — Krystalle (aus Petroläther). F: 54°.

[5-Brom-3-jod-phenyl]-acetat $C_8H_6O_2BrI = C_6H_3BrI\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 46° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2079).

6-Chlor-4-brom-2-jod-phenol $C_6H_3OClBrI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von 2-Chlor-4-brom-phenol in verd. Natronlauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 197). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70°.

[Formel: OH, Cl, I, Br]

6-Chlor-4-brom-2-jod-anisol $C_7H_5OClBrI = C_6H_2ClBrI\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-4-brom-2-jod-phenol, Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 198). — Nadeln (aus Alkohol). F: 39°.

3.4-Dibrom-2-jod-anisol $C_7H_5OBr_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Diazotieren von 3.4-Dibrom-2-amino-anisol in konz. Schwefelsäure und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumjodid-Lösung und Kupferpulver (BUREŠ, SOUČEK, *Č. čsl. Lékárn.* **8**, 324; *C.* **1929** I, 1099). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

[Formel: O·CH₃, I, Br, Br]

4.6-Dibrom-2-jod-phenol $C_6H_3OBr_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dibrom-phenol in verd. Natronlauge (1 Mol) und 1 Mol Jod-Kaliumjodid-Lösung (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 594). Beim Behandeln einer Lösung von 3.5-Dibrom-salicylsäure in verd. Natronlauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (BRENANS, GIROD, *C. r.* **186**, 1130). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104° (BR., G.), 106° (K., S.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Essigester (BR., G.). — Gibt bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung in Gegenwart von Soda-Lösung eine gelbrote, unlösliche Verbindung (BR., G.).

[Formel: OH, Br, I, Br]

4.6-Dibrom-2-jod-anisol $C_7H_5OBr_2I = C_6H_2Br_2I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-2-jod-phenol, überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 594). — Krystalle (aus Alkohol), monokline Nadeln (HLAWATSCH). F: 76° (K., S.).

4.6-Dibrom-2-jod-phenetol $C_8H_7OBr_2I = C_6H_2Br_2I\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dibrom-2-jod-phenol mit Äthyljodid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BRENANS, GIROD, *C. r.* **186**, 1130). — Nadeln (aus Alkohol). F: 54°.

4.6-Dichlor-3.5-dibrom-2-jod-phenol $C_6HOCl_2Br_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von 2.4-Dichlor-3.5-dibrom-phenol in verd. Kalilauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 221). — Nadeln (aus Eisessig). F: 187° (korr.). — Gibt bei der Einw. von eisgekühlter rauchender Salpetersäure 6-Chlor-3.5-dibrom-2-jod-chinon.

[Formel: OH, Cl, I, Br, Br, Cl]

4.6-Dichlor-3.5-dibrom-2-jod-anisol $C_7H_3OCl_2Br_2I = C_6Cl_2Br_2I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4.6-Dichlor-3.5-dibrom-2-jod-phenol mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 222). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (korr.).

2.6-Dichlor-3.5-dibrom-4-jod-phenol $C_6HOCl_2Br_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2.6-Dichlor-3.5-dibrom-phenol in verd. Kalilauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 227). — Prismen (aus Eisessig). F: 210—212° (korr.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung 3.5-Dichlor-2.6-dibrom-chinon.

[Formel: OH, Cl, Cl, Br, Br, I]

2.6-Dichlor-3.5-dibrom-4-jod-anisol $C_7H_3OCl_2Br_2I = C_6Cl_2Br_2I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dichlor-3.5-dibrom-4-jod-phenol mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 227). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167° (korr.).

5-Chlor-2.4.6-tribrom-3-jod-phenol $C_6HOClBr_3I$, Formel I. Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2079).

2.4.5.6-Tetrabrom-3-jod-phenol C_6HOBr_4I, Formel II. Nadeln (aus Alkohol). F: 220—221° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2079).

2.4-Dijod-phenol $C_6H_4OI_2$, Formel III (H 209; E I 111). *B.* Zur Darstellung aus Phenol und Jod-Kaliumjodid-Lösung in Natronlauge vgl. VORTMANN, *B.* **56**, 236, 237. Neben 2-Jod-phenol und 2.4.6-Trijod-phenol beim Behandeln von 2-Acetoxymercuri-phenol oder 2-Chlormercuri-phenol mit Jod in Alkohol (MAMELI, *G.* **52** I, 363, 365). — F: 72—73° (M.).

Methyl-[2.4-dijod-phenyl]-äther, 2.4-Dijod-anisol $C_7H_6OI_2 = C_6H_3I_2\cdot O\cdot CH_3$ (H 210; E I 111). *B.* Aus 2.4-Bis-acetoxymercuri-anisol und Jod-Kaliumjodid-Lösung (DIMROTH, *B.* **54**, 1507).

2.6-Dijod-phenol $C_6H_4OI_2$, Formel IV (H 210). Zur Nitrierung vgl. RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2057 Anm.

Methyl-[3.5-dijod-phenyl]-äther, 3.5-Dijod-anisol $C_7H_6OI_2$, Formel V. *B.* Aus 5-Jod-3-amino-anisol nach SANDMEYER (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2078). — Krystalle (aus Petroläther). F: 85°.

x-Dijod-phenol $C_6H_4OI_2 = C_6H_3I_2\cdot OH$ (H 211). *B.* Beim Behandeln von x-Bis-chlormercuri-phenol mit 2 Mol Jod in Kaliumjodid-Lösung (PAOLINI, *G.* **51** II, 192). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 150—151°.

6-Chlor-2.4-dijod-phenol $C_6H_3OClI_2$, s. nebenstehende Formel (E I 111). *B.* Aus 2-Chlor-phenol in verd. Natronlauge und Jod-Kaliumjodid-Lösung (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 358). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°.

6-Chlor-2.4-dijod-anisol $C_7H_5OClI_2 = C_6H_2ClI_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dijod-phenol, Dimethylsulfat und verd. Kalilauge unter Kühlung (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 358). — Nadeln (aus Eisessig), monokline oder trikline Krystalle (aus Alkohol) (HLAWATSCH). F: 65° (K., R.).

4-Chlor-2.6-dijod-phenol $C_6H_3OClI_2$, s. nebenstehende Formel (E I 112). *B.* Aus 4-Chlor-phenol in verd. Natronlauge und Jod-Kaliumjodid-Lösung (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 112). Beim Behandeln einer Lösung von 5-Chlor-salicylsäure in verd. Natronlauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (BRENANS, GIROD, *C. r.* **186**, 1554). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Eisessig). F: 108° (BR., G.), 109° (korr.) (K., R.). — Liefert beim Kochen mit Kaliumpersulfat und Soda-Lösung unter Jodabscheidung eine amorphe grauviolette Verbindung (K., R.).

4-Chlor-2.6-dijod-anisol $C_7H_5OClI_2 = C_6H_2ClI_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dijod-phenol, Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge unter Kühlung (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 113). — Hell rosafarbene Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (HLAWATSCH). F: 79° (korr.) (K., R.).

4-Chlor-2.6-dijod-phenetol $C_8H_7OClI_2 = C_6H_2ClI_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dijod-phenol beim Kochen mit Äthyljodid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BRENANS, GIROD, *C. r.* **186**, 1554). — Blätter (aus Alkohol). F: 69°.

[4-Chlor-2.6-dijod-phenyl]-acetat $C_8H_5O_2ClI_2 = C_6H_2ClI_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-2.6-dijod-phenol mit Acetanhydrid (BRENANS, GIROD, *C. r.* **186**, 1554). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127,5°.

4-Brom-2.6-dijod-phenol $C_6H_3OBrI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-phenol in verd. Natronlauge und 2 Mol Jod in Kaliumjodid-Lösung (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 589). Beim Behandeln von 5-Brom-salicylsäure in verd. Natronlauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (BRENANS, GIROD, *C. r.* **186**, 1129). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 128° (BR., G.), 129—130° (K., S.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, schwerer in Alkohol und Essigsäure (BR., G.). — Gibt bei der Einw. von kalter konzentrierter Soda-Lösung eine rote Färbung; beim Erhitzen der Lösung auf dem Wasserbad entsteht ein roter amorpher Niederschlag (BR., G.).

4-Brom-2.6-dijod-anisol $C_7H_5OBrI_2 = C_6H_2BrI_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-2.6-dijod-phenol, Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 589). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (HLAWATSCH). F: 81° (K., S.).

4-Brom-2.6-dijod-phenetol $C_8H_7OBrI_2 = C_6H_2BrI_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-2.6-dijod-phenol mit Äthyljodid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BRENANS, GIROD, *C. r.* **186**, 1130). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75°.

6-Chlor-3.5-dibrom-2.4-dijod-phenol $C_6HOClBr_2I_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen der Lösung von 2-Chlor-3.5-dibrom-phenol in verd. Kalilauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 239). — Krystalle (aus Ligroin). F: 177° (Zers.; korr.). — Liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung 6-Chlor-3.5-dibrom-2-jod-chinon.

6-Chlor-3.5-dibrom-2.4-dijod-anisol $C_7H_3OClBr_2I_2 = C_6ClBr_2I_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-3.5-dibrom-2.4-dijod-phenol, Dimethylsulfat und verd. Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 240). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (korr.).

5-Chlor-3.4-dibrom-2.6-dijod-phenol $C_6HOClBr_2I_2$, Formel I. *B.* Aus 5-Chlor-3.4-dibrom-phenol in 10%iger Kalilauge und Jod-Kaliumjodid-Lösung unter gelindem Erwärmen (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 376). — Nadeln (aus Eisessig). F: 191—192° (korr.).

4-Chlor-3.5-dibrom-2.6-dijod-phenol $C_6HOClBr_2I_2$, Formel II. *B.* Bei gelindem Erwärmen der Lösung von 4-Chlor-3.5-dibrom-phenol in verd. Natronlauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 234). — Nadeln (aus Ligroin). Zersetzt sich bei 203°. — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung 3.5-Dibrom-2.6-dijod-chinon.

4-Chlor-3.5-dibrom-2.6-dijod-anisol $C_7H_3OClBr_2I_2 = C_6ClBr_2I_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dibrom-2.6-dijod-phenol, Dimethylsulfat und verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 234). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (korr.).

3.5.6-Tribrom-2.4-dijod-phenol $C_6HOBr_3I_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus einer Lösung von 2.3.5-Tribrom-phenol in 10%iger Kalilauge und Jod-Kaliumjodid-Lösung unter gelindem Erwärmen (KOHN, KARLIN, *M.* **48**, 608). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 196—197°.

3.5.6-Tribrom-2.4-dijod-anisol $C_7H_3OBr_3I_2 = C_6Br_3I_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5.6-Tribrom-2.4-dijod-phenol mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, KARLIN, *M.* **48**, 608). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177°.

3.4.5-Tribrom-2.6-dijod-phenol $C_6HOBr_3I_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von 3.4.5-Tribrom-phenol in 10%iger Kalilauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (KOHN, KARLIN, *M.* **48**, 610). — Krystalle aus Eisessig). F: 207°.

3.4.5-Tribrom-2.6-dijod-anisol $C_7H_3OBr_3I_2 = C_6Br_3I_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4.5-Tribrom-2.6-dijod-phenol mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, KARLIN, *M.* **48**, 610). — Nadeln. F: 190—190,5°.

2.4.6-Tribrom-3.5-dijod-phenol $C_6HOBr_3I_2$, Formel III. Nadeln (aus Alkohol). F: 226—228° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2079).

2.4.6-Trijod-phenol $C_6H_3OI_3$, Formel IV (H 211; E I 112). *B.* Durch Erwärmen von Phenol mit der berechneten Menge Jod in alkoh. Lösung oder mit Kaliumjodid und 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (MARSH, *Soc.* **1927**, 3164). Beim Behandeln von Salicylaldehyd oder 4-Oxy-benzaldehyd mit überschüssigem Jod und Kalilauge (WINDAUS, SCHIELE, *B.* **56**, 846). Beim Behandeln von Salicylsäure oder 4-Oxy-benzoesäure mit Kaliumjodid und Kaliumjodat in wäßr. Lösung bei 50° und folgenden Erhitzen auf dem Wasserbad (KRISHNA, POPE, *Soc.* **121**, 799). Bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf 5-Jod-salicylsäure oder 3.5-Dijod-salicylsäure in verd. Natronlauge (BRENANS, GIROD, *C. r.* **186**, 1851) sowie auf 3.5-Dijod-4-oxy-benzoesäure in Natronlauge (BR., PROST, *C. r.* **177**, 770). Neben 2-Jod-phenol und 2.4-Dijod-phenol beim Behandeln von 2-Acetoxymercuri-phenol oder 2-Chlor-mercuri-phenol mit Jod in Alkohol (MAMELI, *G.* **52** I, 363, 365). — Zur Darstellung aus Phenol und Jod-Kaliumjodid-Lösung in Natronlauge vgl. VORTMANN, *B.* **56**, 236; KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 114.

Nadeln (aus Benzol). F: 157° (BRENANS, GIROD, *C. r.* **186**, 1852), 158° (KRISHNA, POPE, *Soc.* **121**, 799), 160° (korr.) (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 115). — Liefert bei der Einw. von alkal. Hypojodit-Lösung oder von Hypochlorit, Wasserstoffperoxyd, Kaliumpersulfat und anderen Oxydationsmitteln in alkal. Lösung ein Gemisch von Dijodphenoljod (S. 204) und Lautemanns Rot; in der Hitze entsteht nur Lautemanns Rot (VORTMANN, *B.* **56**, 236, 242). Diese Verbindung erhält man auch bei der Einw. von Brom oder Jod auf das Kaliumsalz des 2.4.6-Trijod-phenols in Wasser (HUNTER, WOOLLETT, *Am. Soc.* **43**, 137, 144). Liefert

mit überschüssigem Brom in Gegenwart von Aluminium Pentabromphenol (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* 47, 212). Das Bariumsalz gibt bei der Einw. von überschüssiger Salzsäure eine bei ca. 140° schmelzende Verbindung (BRENANS, GIROD, *C. r.* 186, 1852). — Bactericide Wirkung: ISHIWARA, *Z. Immunitätsf. Therap.* 40 [1924], 436; J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 147. — $KC_6H_2OI_3$. Hellgelbe Krystalle. Wird beim Aufbewahren oder gelindem Erwärmen citronengelb; die Farbe verblaßt in Kohlendioxyd-Äther, kehrt aber bei Zimmertemperatur zurück (HUNTER, WOOLLETT, *Am. Soc.* 43, 143). Zersetzt sich oberhalb 100°. Zersetzt sich in wäßr. Lösung im Sonnenlicht unter Rotfärbung. — $KC_6H_2OI_3+C_2H_6O$. Schmutziggelbe Krystalle (aus Alkohol). Wird bei gelindem Erwärmen für sich oder in Benzol gelb; beim Abkühlen in Kohlendioxyd-Äther verschwindet die Farbe fast völlig, kehrt aber bei Zimmertemperatur zurück (HUN., WOO., *Am. Soc.* 43, 143). Zersetzt sich bei 75°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — Basisches Wismutsalz. Gelbes, lockeres Pulver (KNOLL & Co., D.R.P. 430684; *C.* 1926 II, 1159; *Frdl.* 15, 1585). Therapeutische Verwendung: K.

Lautemanns Rot $(C_6H_2OI_2)_x$ (vgl. H 7, 742; E I 6, 112). Zur Konstitution vgl. a. WOOLLETT, Mitarb., *Am. Soc.* 59 [1937], 861. — Nicht einheitlich. — Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmungen in Bromoform und Äthylenbromid: HUNTER, WOOLLETT, *Am. Soc.* 43, 138, 146. — *B.* Zur Bildung aus Phenol, überschüssigem Jod und Alkalilauge vgl. VORTMANN, *B.* 56, 236, 241. Entsteht ferner aus 2.4.6-Trijod-phenol bei der Einw. von alkal. Hypojodit-Lösung sowie von Hypochlorit, Wasserstoffperoxyd, Kaliumpersulfat oder anderen Oxydationsmitteln in alkal. Lösung (V.). Bei der Einw. von Brom oder Jod auf das Kaliumsalz des 2.4.6-Trijod-phenols in Wasser (H., W., *Am. Soc.* 43, 137, 144). Aus Dijodphenoljod (s. u.) bei längerer Einw. von Natriumthiosulfat-Lösung in Aceton sowie beim Erwärmen mit Methanol, Alkohol, verd. Natronlauge oder mit alkal. Hypojodit-Lösung (V.). — Tiefpurpurrotes Pulver (aus Schwefelkohlenstoff + Ligroin). Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Äthylenbromid und Bromoform, unlöslich in Wasser, Alkohol, Ligroin (H., W.) und Aceton (V.). Absorptionsspektrum der Lösung in Chloroform im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: H., W. Wird von Säuren, Alkalien oder Oxydationsmitteln nicht verändert (H., W.); beim Kochen mit 10%iger Natronlauge entsteht ein amorphes, lederfarbenes, unlösliches Produkt (V.). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure, mit Zink und verd. Schwefelsäure oder mit Hydrazinsulfat in starken Alkalien (H., W.) sowie bei der Einw. von Zinn(II)-chlorid in Eisessig und konz. Salzsäure oder von Zinkstaub in Schwefelkohlenstoff (V.) ein farbloses acetylierbares Produkt, dessen Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Bleidioxyd oder Braunstein wieder Lautemanns Rot gibt (H., W.).

Dijodphenoljod $C_6H_3OI_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Lautemanns Rot bei längerer Einw. von Jod auf Phenol in Gegenwart von mehr als 3 Mol Natriumhydroxyd in Wasser (VORTMANN, *B.* 56, 236). Neben Lautemanns Rot aus 2.4.6-Trijod-phenol beim Behandeln mit alkal. Hypojodit-Lösung oder mit Hypochlorit, Wasserstoffperoxyd, Kaliumpersulfat und anderen Oxydationsmitteln in alkal. Lösung bei Zimmertemperatur (V., *B.* 56, 236, 242). — Amorphe, violettbraune Schuppen (aus Aceton durch Natriumchlorid-Lösung). F: 122° (V.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Methanol und Alkohol mit brauner Farbe, löslich in Aceton mit gelbbrauner, in Chloroform und Benzol mit roter Farbe (V.). — Gibt bei längerem Stehenlassen mit Natriumthiosulfat-Lösung in Aceton sowie beim Erwärmen mit Methanol, Alkohol, verd. Natronlauge oder mit alkal. Hypojodit-Lösung Lautemanns Rot (V.). Liefert beim Kochen mit tertiärem Natriumarsenit in Natronlauge 2.6-Dijod-phenol(?) und ein rötliches Produkt (GUTMANN, *Fr.* 65, 248).

I, H, O:, I (?), I

2.4.6-Trijod-anisol $C_7H_5OI_3 = C_6H_2I_3\cdot O\cdot CH_3$ (H 212). *B.* Aus 2.4.6-Trijod-phenol, Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge unter Kühlung (KOHN, ROSENFELD, *M.* 46, 114). — Nadeln (aus wenig Alkohol). Monoklin (HLAWATSCH). F: 99° (korr.) (K., R.).

3-Chlor-2.4.6-trijod-phenol $C_6H_2OClI_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-phenol in 10%iger Kalilauge und Jod-Kaliumjodid-Lösung unter gelindem Erwärmen (KOHN, ZANDMANN, *M.* 47, 366). — Nadeln (aus Eisessig). F: 139—140° (korr.). — Liefert mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung 3-Chlor-2.6-dijod-chinon.

OH, I, I, Cl, I

3-Chlor-2.4.6-trijod-anisol $C_7H_4OClI_3 = C_6HClI_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-2.4.6-trijod-phenol, Dimethylsulfat und 5%iger Kalilauge unter Kühlung, zuletzt auf dem Wasserbad (KOHN, ZANDMANN, *M.* 47, 367). — Nadeln (aus 96%igem Alkohol). F: 115,5° (korr.).

3.5-Dichlor-2.4.6-trijod-phenol $C_6HOCl_2I_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dichlor-phenol in wäßr. Kalilauge und Jod-Kaliumjodid-Lösung (KOHN, PFEIFER, *M.* 48, 239). — Nadeln (aus Eisessig). Beginnt sich bei 185° zu zersetzen und schmilzt dann bei ca. 205°. — Liefert mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung 3.5-Dichlor-2.6-dijod-chinon.

OH, I, I, Cl, Cl, I

3.5-Dichlor-2.4.6-trijod-anisol $C_7H_3OCl_2I_3 = C_6Cl_2I_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dichlor-2.4.6-trijod-phenol mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, PFEIFER, *M.* 48, 239). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197°.

5-Chlor-3-brom-2.4.6-trijod-phenol $C_6HOClBrI_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-3-brom-phenol in 10%iger Kalilauge und Jod-Kalium-jodid-Lösung unter gelindem Erwärmen (KOHN, ZANDMANN, *M.* 47, 371). — Krystalle (aus Eisessig). F: 207° (korr.). — Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung entsteht 5-Chlor-3-brom-2.6-dijod-chinon.

OH; I, I; Cl, Br; I

5-Chlor-3-brom-2.4.6-trijod-anisol $C_7H_3OClBrI_3 = C_6ClBrI_3\cdot O\cdot CH_3$ *B.* Aus 5-Chlor-3-brom-2.4.6-trijod-phenol, Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, ZANDMANN, *M.* 47, 372). — Nadeln (aus Eisessig). F: 199° (korr.).

3.5-Dibrom-2.4.6-trijod-phenol $C_6HOBr_2I_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus einer Lösung von 3.5-Dibrom-phenol in sehr verd. Natronlauge und 3 Mol Jod in Kaliumjodid-Lösung (KOHN, ROSENFELD, *M.* 46, 116). — Nadeln (aus Eisessig). Beginnt sich bei 180° zu zersetzen und schmilzt dann bei 199°. — Gibt bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure 3.5-Dibrom-2.6-dijod-chinon. Liefert beim Kochen mit Kaliumpersulfat und Soda-Lösung unter Jod-abscheidung eine amorphe grauviolette Substanz.

OH; I, I; Br, Br; I

3.5-Dibrom-2.4.6-trijod-anisol $C_7H_3OBr_2I_3 = C_6Br_2I_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2.4.6-trijod-phenol, überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge (KOHN, ROSENFELD, *M.* 46, 116). — Krystalle (aus Eisessig). F: 202—205° (geringe Zersetzung). [KÜHN]

e) Nitroso-Derivate des Phenols.

2-Nitroso-phenol, o-Nitroso-phenol $C_6H_5O_2N = ON\cdot C_6H_4\cdot OH$ ist desmotrop mit o-Chinon-monoxim, Syst. Nr. 670.

4-Nitroso-phenol, p-Nitroso-phenol $C_6H_5O_2N = ON\cdot C_6H_4\cdot OH$ ist desmotrop mit p-Chinon-monoxim, Syst. Nr. 671. — Auffassung von 4-Nitroso-phenol und einigen seiner Halogensubstitutionsprodukte als echte Nitroso-Verbindungen: HODGSON, MOORE, *Soc.* 123, 2499; 127, 2260; H., *Soc.* 1937, 520; vgl. indessen ANDERSON, GEIGER, *Am. Soc.* 54 [1932], 3064; A., YANKE, *Am. Soc.* 56 [1934], 733.

[β-Oxy-äthyl]-[4-nitroso-phenyl]-äther, Äthylenglykol-mono-[4-nitroso-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N = ON\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. Liefert bei der Kondensation mit 2-Chlor-phenol, Diphenylamin, o-Toluidin und Carbazol in 60—65%iger Schwefelsäure Indophenolfarbstoffe (CASSELLA & Co., D.R.P. 379953; *C.* 1924 I, 1102; *Frdl.* 14, 768).

3-Chlor-4-nitroso-anisol $C_7H_6O_2NCl$, Formel I. *B.* Durch Oxydation von 3-Chlor-4-amino-anisol mit dem Kaliumsalz der Caroschen Säure in schwach essigsaurer Lösung bei 0° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* 1927, 2220; H., KERSHAW, *Soc.* 1929, 1555). — Grüne Prismen oder Tafeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 59° (H., W.), 60° (H., K.). Fast unlöslich in Petroläther, leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln (H., W.).

I. O·CH3; Cl; NO — II. O·CH3; Cl, Cl; NO

3.5-Dichlor-4-nitroso-anisol $C_7H_5O_2NCl_2$, Formel II. *B.* Durch Oxydation von 3.5-Dichlor-4-amino-anisol mit dem Kaliumsalz der Caroschen Säure in schwach essigsaurer Lösung (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* 1927, 2219). — Farblose Nadeln (aus Methanol). F: 125° (unter Grünfärbung). Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Methanol, unlöslich in Petroläther; die Lösungen sind grün.

f) Nitro-Derivate des Phenols.

2-Nitro-phenol, o-Nitro-phenol $C_6H_5O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 213; E I 113).

Bildung und Darstellung.

B. Durch gleichzeitige Einw. von Wasserstoffperoxyd und salpetriger Säure (Persalpetersäure) in verd. Schwefelsäure auf Benzol (TRIFONOW, *Z. anorg. Ch.* 124, 135). Wird bei der Einw. von Salpetersäure auf Benzol in Gegenwart von Quecksilber(II)-nitrat, entgegen den Angaben von WOLFFENSTEIN, BÖTERS (D.R.P. 194883), nicht erhalten (DAVIS, Mitarb., *Am. Soc.* 43, 597, 598). Entsteht neben anderen Produkten vermutlich bei der Einw. von Radiumstrahlen auf Nitrobenzol (KAILAN, *Sber. Akad. Wien* [IIa] 135, 618; *C.* 1927 II, 2147; *M.* 47, 651). Zur Bildung durch Einw. von Natronlauge auf 1.2-Dinitro-benzol (H 6, 213) vgl. CLARK, CARTER, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] 20 III, 429; *C.* 1927 II, 2054. Annähernd gleiche Mengen 2- und 4-Nitro-phenol entstehen in guter Ausbeute beim Ein-

tropfen von mit Wasser, Alkohol oder Eisessig verflüssigtem Phenol in Salpetersäure (D: 1,35) bei 8—10° unter intensivem Rühren (BEAUCOURT, HÄMMERLE, *J. pr.* [2] **120**, 187). Entsteht in überwiegender Menge neben 4-Nitro-phenol und wenig 3-Nitro-phenol bei der Nitrierung von Phenol in organischen Lösungsmitteln, am besten mit einer ca. 10%igen Lösung von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei 25° (ARNALL, *Soc.* **125**, 811; vgl. B., H., *J. pr.* [2] **120**, 186). Beim Behandeln von Phenol mit Kupfernitrat in Eisessig bei 26° (MENKE, *R.* **44**. 270). Neben geringeren Mengen 4-Nitro-phenol bei der Einw. von Wismutnitrat auf unverdünntes oder in Eisessig gelöstes Phenol bei Zimmertemperatur (SPIEGEL, HAYMANN, *B.* **59**, 203). Zur Bildung durch Einw. von Stickstoffdioxyd auf Phenol (H **6**, 213) vgl. WIELAND, *B.* **54**, 1780. In geringer Menge neben 4-Nitro-phenol bei der Nitrierung von Äthyl-phenylcarbonat mit Acetylnitrat, mit Benzoylnitrat in Chloroform oder mit Kalumnitrat + Schwefelsäure und Verseifen des Reaktionsprodukts (GEBAUER-FÜLNEGG, SMITH-REESE, *M.* **50**, 233).

Technische Darstellung durch Nitrieren von Phenol mit Natriumnitrat in verd. Schwefelsäure: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte, Berlin [1931], S. 201; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 4. Aufl. [Wien 1938], S. 100.

Physikalische Eigenschaften.

Beugung von Röntgenstrahlen an festem und geschmolzenem 2-Nitro-phenol: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **3**, 238; *C.* **1929** I, 840. E: 45,12—45,15° (DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **36**, 194; *C.* **1929** II, 728). Über die spontane Krystallisation der unterkühlten Schmelze vgl. HINSHELWOOD, HARTLEY, *Phil. Mag.* [6] **43**, 90, 94; *C.* **1922** I, 994. Kp_{760}: 217,25° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49**, 110; *C.* **1929** II, 2161). Oberflächenspannung von geschmolzenem 2-Nitro-phenol bei 45,2°: 41,91 dyn/cm (BHATNAGAR, SINGH, *J. Chimi phys.* **25**, 25). Parachor: BH., SINGH, *J. Chim. phys.* **25**, 25, 27. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 689,9 kcal/Mol (GARNER, ABERNETHY, *Pr. roy. Soc.* [A] **99**, 230. *C.* **1921** III, 866). Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung bei p_H = 8,0: THIEL, DIEHL *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 492, 501; *C.* **1927** II, 2669. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in absol. Alkohol: MARCHLEWSKI, MOROZ, *Bl.* [4] **35**, 476; vgl. a. VLÈS, *C. r.* **170**, 1242, 1316.

Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in Aceton zwischen 0,2° (102,44) und 36,5° (1236,7), in Benzol zwischen 0° (45,89) und 40,1° (873,6), in Alkohol zwischen 0° (10,16) und 41,3° (1038,4) und in Äther zwischen 1° (37,76) und 37,5° (915,85): CARRICK, *J. phys. Chem.* **25**, 635, 636, 637. Löslichkeit in wäßr. Methanol verschiedener Konzentration bei 25° und 40°: DUFF, *Soc.* **1929**, 2792; in absol. Alkohol, Chinolin und Gemischen beider bei 20—25°: PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* **43**, 1755, 1756; in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei 15,5°: DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **36** [1927], 194. Kritische Lösungstemperatur von 2-Nitro-phenol in flüssigem Kohlendioxyd bei Drucken von 83—127,5 kg/cm²: TIMMERMANS, *J. Chim. phys.* **20**, 496, 506.

Kryoskopisches Verhalten in flüssigem Ammoniak: ELLIOTT, *J. phys. Chem.* **28**, 624; in Campher: JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **13**, 768; *C.* **1925** II, 524. Thermische Analyse des Systems mit Anthracen (Eutektikum bei 44° und 98 Gew.-% 2-Nitro-phenol): KREMANN, MÜLLER, *M.* **42**, 193, 194; mit Triphenylmethan (Eutektikum bei 36° und 70 Gew.-% 2-Nitro-phenol): KR., ODELGA, ZAWODSKY, *M.* **42**, 130, 139, 143; des Systems mit tert. Butylalkohol s. S. 209. Thermische Analyse der binären Systeme mit 3-Nitro-phenol und 4-Nitro-phenol: CARRICK, *J. phys. Chem.* **25**, 648; mit Benzhydrol: KREMANN, DRAŽIL, *M.* **45**, 347, 352; mit Triphenylcarbinol: KR., HOHL, MÜLLER, *M.* **42**, 205, 206; mit d-Fenchon: KR., DIETRICH, *M.* **44**, 177, 180; mit Campher: JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **13**, 262; *C.* **1925** II, 523; KR., ODELGA, *M.* **42**, 152, 156, 159; mit Acetophenon: KR., MARKTL, *M.* **41**, 66; mit Zimtaldehyd und mit Salicylaldehyd: KR., ZECHNER, *M.* **46**, 178, 179, 182, 190; mit 3-Oxy-benzaldehyd: KR., POGANTSCH, *M.* **44**, 165, 170; thermische Analyse der binären Systeme mit Zimtsäure: KR., Z., DRAŽIL, *M.* **45**, 363, 366; mit Dimethyloxalat (Eutektikum bei 26° und 63 Gew.-% 2-Nitro-phenol): KR., Z., DR., *M.* **45**, 368, 370, 374; mit Tetryl: JEF., TICHOMIROWA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 274; *C.* **1927** I, 2628; mit 3-Amino-phenol: KR., LUPFER, ZAWODSKY, *M.* **41**, 528; mit Azobenzol: KR., Z., WEBER, *M.* **45**, 306, 309; mit Carbazol: KR., SLOVAK, *M.* **41**, 34; mit Succinimid: KR., DIETRICH, *M.* **44**, 154, 160. Thermische Analyse der ternären Systeme mit Nitrobenzol und Chinon: KREMANN, Mitarb., *M.* **43**, 296; mit 3-Nitro-phenol und 4-Nitro-phenol: CARRICK, *J. phys. Chem.* **25**, 652.

2-Nitro-phenol bildet azeotrope Gemische mit Naphthalin (Kp_{760}: 215,75°; 60 Gew.-% 2-Nitro-phenol), Borneol (Kp_{760}: 211,9°; ca. 40 Gew.-% 2-Nitro-phenol), Acetamid (Kp_{760}: 207,75°; 75,8 Gew.-% 2-Nitro-phenol) und mit Propionamid (Kp_{760}: 211,15°; 75,2 Gew.-% 2-Nitro-phenol) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49**, 110, 111, 112; *C.* **1929** II, 2161). Dampfdruck von Gemischen mit Chloroform, Benzol, Aceton, Äther, Essigester und Schwefelkohlenstoff bei 20°: WEISSENBERGER, HENKE, KAWENOKI, *J. pr.* [2] **113**, 173, 174. Dichte

der 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll. Z.* **26**, 60; *C.* **1920** III, 82. Bewegung auf Wasser: ZAHN, *R.* **45**, 790. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Kohle: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 69; Ж. **60**, 108. Über die Lösungswärme in verschiedenen organischen Lösungsmitteln vgl. W., H., K., *J. pr.* [2] **113**, 176; SIDGWICK, ALDOUS, *Soc.* **119**, 1009, 1010. Zusammensetzung von flüssiger und dampfförmiger Phase der bei 100° gesättigten wäßrigen Lösung unter gewöhnlichem Druck: SI., AL., *Soc.* **119**, 1006. Brechungsindex der 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK. Über die elektrolytische Dissoziationskonstante in absol. Alkohol vgl. TREADWELL, SCHWARZENBACH, *Helv.* **11**, 395. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen Luft und einer Lösung von 2-Nitro-phenol in sehr verd. Salzsäure: FRUMKIN, DONDE, KULVARSKAYA, *Ph. Ch.* **123**, 334.

2-Nitro-phenol hemmt die Autoxydation von Aldehyden wie Acetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol, von Terpentinöl und anderen sauerstoffempfindlichen Ölen (MOUREU, DUFRAISSE, *C. r.* **174**, 259).

Chemisches Verhalten.

2-Nitro-phenol bräunt sich bei der Einw. von Sonnenlicht oder ultraviolettem Licht (SEYEWETZ, MOUNIER, *Bl.* [4] **43**, 648; vgl. OLIVIER, BERGER, *R.* **46**, 613 Anm. 14). Liefert bei längerer Einw. von Chlordioxyd in Wasser in Gegenwart von Vanadiumoxychlorid hauptsächlich Maleinsäure und wenig Oxalsäure (SCHMIDT, HAAG, SPERLING, *B.* **58**, 1400). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) Chloranil (DENIS, *Bl. Soc. chim. belg.* **35**, 376; *C.* **1927** I, 721). Zur Reaktion mit Persulfat nach SEYEWETZ, POIZAT (*C. r.* **148** [1909], 1111) vgl. RICCA, *G.* **57**, 271. Die elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-phenol in Natronlauge (vgl. H 215) an Kathoden aus Kupfer, Zink, Zinkamalgam, Blei oder Nickel führt in fast quantitativer Ausbeute zu 2-Amino-phenol (BROWN, WARNER, *Trans. am. electroch. Soc.* **41**, 225; *J. phys. Chem.* **27**, 455). 2-Nitro-phenol wird ferner durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in absol. Alkohol bei ca. 220° unter Druck (BROWN, ETZEL, HENKE, *J. phys. Chem.* **32**, 635; vgl. SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **177**, 159) oder in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig-Salzsäure unter 3 Atm. Überdruck (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1255), durch Hydrazin in Gegenwart von palladiniertem Calciumcarbonat in siedender alkoholischer Kalilauge (BUSCH, SCHULZ, *B.* **62**, 1465) und durch Eisenpulver und Magnesiumchlorid in siedendem Wasser oder Aceton (MICEWICZ, *Roczniki Chem.* **8**, 53; *C.* **1928** II, 441) fast quantitativ zu 2-Amino-phenol reduziert. Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinn(II)-chlorid und Salzsäure, auch in Gegenwart von 4-Nitro-phenol: KLEMENC, *A.* **433**, 353, 355; **435**, 321.

2-Nitro-phenol gibt beim Behandeln mit Chlor in Natriumcarbonat-Lösung bei 2—5° kleine Mengen Chlorpikrin (ORTON, MCKIE, *Soc.* **119**, 33). Bei der Einw. von Natriumhypochlorit in verd. Salzsäure bei 15—20° entstehen 4.6-Dichlor-2-nitro-phenol und Chlorpikrin (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 198). Geschwindigkeit der Reaktion mit unterchloriger Säure in Wasser und in Natronlauge bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* **1926**, 1586. Liefert mit unterbromiger Säure in verd. Alkohol 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol (BIILMANN, RIMBERT, *Bl.* [4] **33**, 1474, 1476). Über die Geschwindigkeit der Bromierung in Wasser, auch in Gegenwart von anderen bromierbaren Verbindungen vgl. FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2220, 2229; FR., *Am. Soc.* **48**, 1634. Bei der Jodierung nach HÜBNER, BUSCH (*B.* **7** [1874], 462) entsteht außer den H 215 angegebenen Verbindungen 4.6-Dijod-2-nitro-phenol (HODGSON, *Soc.* **1927**, 1141). Liefert beim Erwärmen mit dem Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäurechloramids und Kaliumjodid in verd. Kalilauge auf 60° 4-Jod-2-nitro-phenol, 4.6-Dijod-2-nitro-phenol und vielleicht 6-Jod-2-nitro-phenol (ROBERTS, *Soc.* **123**, 2710).

Beim Sättigen der Lösung in Äther mit Stickoxyden (aus Salpetersäure und Arsen(III)-oxyd) bei 0° werden vorzugsweise 2.4-Dinitro-phenol und weniger 2.6-Dinitro-phenol erhalten (BIGIAVI, *R. A. L.* [5] **33** II, 320). Die gleichen Produkte entstehen beim Behandeln mit einem Gemisch aus Nitrosylschwefelsäure und rauchender Salpetersäure (D: 1,5) in Tetrachlorkohlenstoff; beim Erwärmen ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad erhält man Pikrinsäure (RINKES, *R.* **45**, 846; vgl. VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* **47**, 146). 2-Nitro-phenol gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von wenig Jod auf 120° 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (RÂY, DEY, *Soc.* **117**, 1407). Liefert mit Fluorsulfonsäure in Schwefelkohlenstoff bei 40—47° 2-Nitro-phenol-sulfofluorid-(4) (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 61). Gibt beim Auflösen in Chlorsulfonsäure (BAMBERGER, *Z. ang. Ch.* **33**, 8) oder beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in rauchender Schwefelsäure (34% SO_3) (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. **385049**; *C.* **1924** I, 2631; *Frdl.* **14**, 386) 2-Nitro-phenol-sulfochlorid-(4). Bei der Einw. von Selensäure in konz. Schwefelsäure wird ein selenhaltiges Produkt gebildet (Höchster Farbw., D.R.P. **348906**; *C.* **1922** IV, 46; *Frdl.* **14**, 1335). 2-Nitro-phenol gibt beim Erhitzen mit Quecksilber(II)-acetat auf 150° 6-Nitro-2-acetoxymercuri-phenol und sehr geringe Mengen 2-Nitro-4-acetoxymercuri-phenol und 6-Nitro-2.4-bis-acetoxymercuri-phenol (HODGSON, *Am. Soc.* **49**, 2841); bei der Einw. von Quecksilber(II)-acetat in heißem Eisessig erhält man hauptsächlich 6-Nitro-2.4-bis-acetoxymercuri-phenol (KALINOWSKI, *Roczniki Chem.* **9**, 136;

C. **1929** I, 2301). 2-Nitro-phenol-natrium liefert mit Quecksilber(II)-acetat in warmer wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung 2-Nitro-4-acetoxymercuri-phenol, 6-Nitro-2.4-bis-acetoxymercuri-phenol und geringe Mengen 6-Nitro-2-acetoxymercuri-phenol; das von HANTZSCH, AULD (*B.* **39**, 1115) bei dieser Reaktion erhaltene „Mercuri-aci-o-nitrophenol-anhydrid" ist ein Gemisch gewesen (RAIZISS, PROSKOURIAKOFF, *Am. Soc.* **44**, 789; Ho.).

Beim Kochen von 2-Nitro-phenol mit wäßr. Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser entstehen 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol (STOERMER, BEHN, *B.* **34** [1901], 2456, 2458; BAYER & Co., D.R.P. 136680; *C.* **1902** II, 1439; *Frdl.* **6**, 1301) und weniger 3-Nitro-2-oxy-benzylalkohol (FISHMAN, *Am. Soc.* **42**, 2292, 2294). 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol wird auch erhalten, wenn man das beim Einleiten von Bromwasserstoff in 40%ige Formaldehyd-Lösung entstehende Produkt (vgl. H **1**, 563) einige Tage auf 2-Nitro-phenol in Gegenwart von Zinkchlorid einwirken läßt (HART, HIRSCHFELDER, *Am. Soc.* **42**, 2683). Geschwindigkeit der Reaktion von 2-Nitro-phenol mit Benzoylchlorid bei 45°: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* **9**, 758; vgl. VAN DUIN, *R.* **46**, 189; B., G., *R.* **46**, 192. Liefert mit Salicylsäure in siedendem Acetanhydrid 4-Nitro-xanthon (DHAR, *Soc.* **117**, 1063).

Physiologisches Verhalten; Analytisches.

Giftigkeit für Katzen, Kaninchen und Frösche: LEHMANN, SCHMIDT-KEHL, *Arch. Hyg.* **98**, 373; *C.* **1926** II, 66. Insecticide Wirkung: TATTERSFIELD, ROBERTS, *Ber. Physiol.* **4**, 320; *C.* **1921** I, 232; TA., GIMINGHAM, *Journ. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884. Wirkung auf Aspergillus niger: TA., GI. Über das physiologische Verhalten von 2-Nitro-phenol vgl. ferner J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 149.

2-Nitro-phenol gibt mit Ammoniummetavanadat in konz. Schwefelsäure eine orangefarbene Lösung, die beim Erwärmen braun, beim Verdünnen mit Wasser farblos und beim Übersättigen mit Natronlauge rot wird (PARRI, *Giorn. Farm. Chim.* **72**, 246; *C.* **1924** I, 692). Nachweis durch Überführung in [2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther (F: 130°): LYMAN, REID, *Am. Soc.* **42**, 616. Prüfung auf Reinheit: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 478. — Potentiometrische Titration mit 0,1 n-Natriumäthylat-Lösung in absol. Alkohol: TREADWELL, SCHWARZENBACH, *Helv.* **11**, 395. Titrimetrische Bestimmung durch Reduktion mit überschüssigem Titan(III)-chlorid in siedender Schwefelsäure und Rücktitration mit Eisenalaun in Gegenwart von Ammoniumrhodanid: ENGLISH, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 997; *C.* **1921** II, 623. Direkte potentiometrische Titration mit Titan(III)-chlorid in Gegenwart von Seignettesalz bei 60°: DACHSELT, *Fr.* **68**, 410. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* **55**, 1381; MA., KRISTEN, *B.* **56**, 1944. Abscheidung von Ammonium und Magnesium aus wäßr. Lösung als Salze des 2-Nitro-phenols: ROSENTHALER, *Mikroch.* **2**, 30; *C.* **1924** II, 1247.

Salze und additionelle Verbindungen des 2-Nitro-phenols.

Ammoniumsalze: $NH_4C_6H_4O_3N$. Dissoziationsdruck bei 28,3—40,1°: BRINER, MORF, *Helv.* **11**, 943. — $NH_4C_6H_4O_3N + 2NH_3$. Citronengelbe Nadeln. Dissoziationsdruck bei 15—101°: BR., AGATHON, *Helv.* **10**, 774; BR., MORF, *Helv.* **11**, 943. — $NH_4C_6H_4O_3N + C_6H_5O_3N + H_2O$. Braungelbe Blättchen; zersetzlich (H. MEYER, *Fr.* **64**, 74). — Lithiumsalze: $LiC_6H_4O_3N$. Ziegelrotes Pulver (GODDARD, GODDARD, *Soc.* **121**, 56). Unschmelzbar; unlöslich in Toluol (SIDGWICK, BREWER, *Soc.* **127**, 2381). — $LiC_6H_4O_3N + C_6H_5O_3N + H_2O$. Orangegelbes, körniges Pulver. Geht bei 160° in das vorangehende Salz über (G., G., *Soc.* **121**, 56). — Natriumsalze: $NaC_6H_4O_3N$. Rote Nadeln (aus Wasser) (G., G., *Soc.* **121**, 55, 56). Unschmelzbar; löslich in heißem Alkohol und 2-Nitro-phenol, unlöslich in Äther und Toluol (SI., BR., *Soc.* **127**, 2381, 2382, 2385). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: DUFF, BILLS, *Soc.* **1927**, 2375. Hydrolysenkonstante: JOB, *C. r.* **186**, 1547. — $NaC_6H_4O_3N + 6C_6H_5O_3N + 6H_2O$. Gelbrot. Schmilzt teilweise bei 45° und verkohlt bei weiterem Erhitzen. Löslich in Alkohol und Aceton (MEYER, *Fr.* **64**, 74). — Kaliumsalze: $KC_6H_4O_3N$. Wird in einer orangefarbenen und einer unbeständigeren, scharlachroten Form erhalten; die orangefarbene Form färbt sich in Pyridin rot und entsteht aus der scharlachroten Form, die sich in Alkohol oder Toluol orange färbt, beim Aufbewahren an der Luft (G., G., *Soc.* **121**, 55, 56). Ist unlöslich in Toluol; nimmt leicht Wasser auf unter Übergang in $2KC_6H_4O_3N + H_2O$ (SI., BR., *Soc.* **127**, 2386). Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll. Z.* **26**, 60; *C.* **1920** III, 82. — $2KC_6H_4O_3N + H_2O$. Schwer löslich in Toluol (SI., BR., *Soc.* **127**, 2386). — $KC_6H_4O_3N + H_2O$. Wird aus Wasser in orangefarbenen, aus absol. Alkohol in blaßorangefarbenen Nadeln erhalten; die orangefarbene Form geht bei 180° in die scharlachrote Form des wasserfreien Salzes, die blaßorangefarbene dagegen in die orangefarbene Form des wasserfreien Salzes über (G., G., *Soc.* **121**, 55, 56). — $KC_6H_4O_3N + C_6H_5O_3N + 3H_2O$. Goldgelbe Blättchen. Schmilzt teilweise bei 45° und verkohlt bei weiterem Erhitzen (H. MEYER, *Fr.* **64**, 74). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — Rubidiumsalz $RbC_6H_4O_3N + H_2O$.

Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Färbt sich in Alkohol, Aceton, Pyridin, Tetrachlorkohlenstoff oder Toluol tiefer orange (G., G., *Soc.* **121**, 56). Schmilzt in warmem Essigester. Ist in wasserfreiem Zustand bei 100° scharlachrot, bei 160° gelb und behält die gelbe Farbe auch nach dem Abkühlen. — Cäsiumsalz $CsC_6H_4O_3N + H_2O$. Scharlachrote Nadeln. Färbt sich in Aceton orange, in Toluol oder Essigester tiefrot und schmilzt in warmem Essigester (G., G., *Soc.* **121**, 56). — Silbersalz $AgC_6H_4O_3N$. Löslich in Pyridin mit gelber Farbe (G., Ward, *Soc.* **121**, 264). Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol, Aceton oder Toluol unter Bildung von Silberoxyd.

Magnesiumsalz $Mg(C_6H_4O_3N)_2 + H_2O$. Orangerote Tafeln. Färbt sich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther und Toluol dunkler; löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin mit gelber Farbe (Goddard, Ward, *Soc.* **121**, 264). Das wasserfreie Salz ist hellrot. — Calciumsalze: $Ca(C_6H_4O_3N)_2$. Dunkelrot. Löslich in Äther und Essigester, unlöslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (G., *Soc.* **119**, 1164). — $Ca(C_6H_4O_3N)_2 + 2H_2O$. Hellorangefarbene Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol, Aceton, Pyridin und Essigester, schwer löslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Toluol und Petroläther (G., *Soc.* **119**, 1164). — Strontiumsalz $Sr(C_6H_4O_3N)_2 + 3H_2O$. Krystallisiert aus Wasser. Leicht löslich in Pyridin, löslich in warmem Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in anderen Lösungsmitteln; die Lösung in Essigester ist hellgelb, die Lösungen in anderen Lösungsmitteln sind rötlich (Goddard, *Soc.* **119**, 1163). Das wasserfreie Salz ist dunkelorange. — Bariumsalz $Ba(C_6H_4O_3N)_2$. Krystallisiert aus Wasser. Schmilzt nicht bei 300° (G., *Soc.* **119**, 1162). Schwer löslich in warmem Alkohol, Aceton und Pyridin, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. —

Bleisalze: $HO \cdot PbC_6H_4O_3N + PbO$. Bräunlich-orangefarbenes Pulver (Goddard, Ward, *Soc.* **121**, 264). — $Pb(C_6H_4O_3N)_2 + HO \cdot Pb \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nicht rein erhalten. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 120—130° rot und explodiert bei weiterem Erhitzen (Gibson, Matthews, *Soc.* **1928**, 600). Löslich in verd. Essigsäure, schwer löslich in Wasser, Chloroform und Benzol. — Kobaltsalze: $Co(C_6H_4O_3N)_2$. Granatrote Tafeln (aus Methanol). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Methanol, Alkohol und Äther (Bernardi, Piacentini, *G.* **56**, 129). Verpufft beim Erhitzen. — $[Coen_2(C_6H_5O_3N)(C_6H_4O_3N)][C_6H_4O_3N]_2 + H_2O$. *B.* Aus Diaquodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid und 2-Nitro-phenolnatrium in Wasser bei 50° (Duff, Bills, *Soc.* **1927**, 2368, 2372). Dunkelrote Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol und Aceton. Das komplexe Kation wird durch Mineralsäuren nicht verändert, durch heißes Wasser oder verd. Alkalilaugen hydrolysiert. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: D., B.

Verbindung mit tert. Butylalkohol $C_6H_5O_3N + 2C_4H_{10}O$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: ca. 36° (Kremann, Mitarb., *M.* **43**, 327, 328). Bildet Eutektika mit 2-Nitro-phenol (bei 31°) und tert. Butylalkohol (bei 11°).

Dimethylthalliumsalz $(CH_3)_2TlC_6H_4O_3N$. Ziegelrote Nadeln (aus Wasser). F: 237° (Goddard, *Soc.* **119**, 1312). Leicht löslich in warmem Alkohol und Pyridin, löslich in Aceton, Chloroform, Toluol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. — Diäthylthalliumsalz $(C_2H_5)_2TlC_6H_4O_3N$. Scharlachrote Tafeln (aus Wasser). F: ca. 210° (Zers.) (G., *Soc.* **119**, 1312). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und siedendem Toluol, unlöslich in Petroläther.

Methyl-[2-nitro-phenyl]-äther, 2-Nitro-anisol $C_7H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 217; E I 114). *B.* Zur Bildung aus 2-Chlor-1-nitro-benzol in siedender wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge vgl. Blom, *Helv.* **4**, 1030, 1035. Neben 4-Nitro-anisol beim Erwärmen von Anisol mit Wismutnitrat auf dem Wasserbad (Spiegel, Haymann, *B.* **59**, 203). Beim Erwärmen von 2-Nitro-phenol mit p-Toluolsulfonsäuremethylester in 25—40%iger Natronlauge auf 80—100° (Ismailski, Rosorenow, Ж. **52**, 367; *C.* **1923** III, 748). — Technische Darstellung aus 2-Chlor-1-nitro-benzol und methylalkoholischer Kalilauge: J. Schwyzer, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 211; vgl. Zuckermann, *Ž. chim. Promyšl.* **2/3**, 340; *C.* **1926** I, 3317; aus 2-Chlor-1-nitro-benzol und Natriummethylat-Lösung oder aus 2-Nitro-phenolnatrium und Methylchlorid in Methanol: H. E. Fierz-David, L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 4. Aufl. [Wien 1938], S. 56, 101. — Kp_{11}: 132—133° (Brand, Kranz, *J. pr.* [2] **115**, 154). D_4^{20}: 1,2527—1,2536; n_α^{20}: 1,5547; n_D^{20}: 1,5619; n_β^{20}: 1,5829 (Br., Kr.). Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 4,80 (verd. Lösung; Benzol) (Höjendahl, *Phys. Z.* **30**, 394; *C.* **1929** II, 1898). Die gelbe Farbe der Lösungen in Alkohol oder Eisessig wird durch konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure vertieft (Br., *J. pr.* [2] **109**, 3).

Dampfförmiges 2-Nitro-anisol liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Zinn bei 275° 2-Amino-anisol (Brown, Henke, *J. phys. Chem.* **27**, 757). Reduktion zu 2.2'-Dimethoxy-azobenzol durch Eisenpulver in Gegenwart von starker Natronlauge und eines Lösungsmittels bei 90—110°: Weiler-ter Meer, D.R.P. 138496; *C.* **1903** I, 372; *Frdl.* **6**, 1291;

ZUCKERMANN, *Ž. chim. Promyšl.* **2**/3, 342; zu 2.2'-Dimethoxy-hydrazobenzol und 2-Amino-anisol mit Natriumamalgam oder Zinkstaub in alkal. Medium: PELLEGRINI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **8**, 175; *C.* **1926** II, 1018; zu 2-Amino-anisol mit Natriumhydrosulfid in Alkohol bei 85—90° oder mit Eisenpulver und wenig Salzsäure in Wasser: Z. Wird beim Behandeln mit Natriumpropylat in Benzol verharzt (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2735). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) Chloranil (DENIS, *Bl. Soc. chim. belg.* **35**, 376; *C.* **1927** I, 721). Liefert mit Brom 4-Brom-2-nitro-anisol (KOHN, KARLIN, *M.* **48**, 616). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Bromwasserstoff in Eisessig bei 16—18°: TRONOW, Mitarb., Ж. **59**, 553; *C.* **1928** I, 1016. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Hydrazin-hydrat-Lösung im Rohr auf 140—150° 1-Oxy-benztriazol (BORSCHE, *B.* **56**, 1492). — Insecticide Wirkung: TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *Journ. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1945.

Äthyl-[2-nitro-phenyl]-äther, 2-Nitro-phenetol $C_8H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 218; E I 114). *B.* Zur Bildung aus 2-Chlor-1-nitro-benzol und alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Kalilauge vgl. BLOM, *Helv.* **4**, 310; ferner RICHARDSON, *Soc.* **1926**, 529; ZUCKERMANN, *Ž. chim. Promyšl.* **2**/3, 340; *C.* **1926** I, 3317. Aus 2-Nitro-phenolkalium und Kaliumäthylsulfat in wenig Glycerin bei 180—200° (VAN ERP, *B.* **56**, 219). — Technische Darstellung aus 2-Nitro-phenolnatrium und Äthylchlorid in Alkohol: H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 4. Aufl. [Wien 1938], S. 101. — Hellgelb. F: 2,0°; $Kp_{761,5}$: 275,2—275,4° (geringe Zersetzung); Kp_{16}: 149,3°; Kp_{12}: 142,8°; Kp_{10}: 138,4°; Kp_9: 136,0°; Kp_8: 134,2° (VAN ERP). D^{15}: 1,1903; n_D^{15}: 1,5451; n_D^{20}: 1,5425; n_D^{25}: 1,5400; n_D^{30}: 1,5375 (VAN ERP). — Zur Reduktion zu 2-Amino-phenetol vgl. Z., *Ž. chim. Promyšl.* **2**/3, 342. — Verhalten bei der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1945.

Allyl-[2-nitro-phenyl]-äther $C_9H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. (E I 114). *B.* Aus Natriumphenolat und Benzolsulfonsäureallylester (FÖLDI, *B.* **53**, 1840).

2-Nitro-diphenyläther $C_{12}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$ (H 218; E I 114). *B.* Beim Kochen von 1.2-Dinitro-benzol, Kaliumphenolat und Phenol (I. G. Farbenind., D. R. P. 506339; *Frdl.* **16**, 409). Neben überwiegenden Mengen 4-Nitro-diphenyläther beim Nitrieren von Diphenyläther mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig + Acetanhydrid bei 25—30° (SUTER, *Am. Soc.* **51**, 2583). — Darstellung aus 2-Chlor-1-nitro-benzol und Alkaliphenolat in Gegenwart von Kupferpulver: TURNER, SHEPPARD, *Soc.* **127**, 545; BORSCHE, *B.* **56**, 1492 Anm. 9; BREWSTER, GROENING, *Org. Synth.* **14** [1934], 67. — Kp_{20}: 205—210° (Bo.); Kp_{16}: 182—185° (I. G. Farbenind.). — Liefert mit alkoh. Hydrazinhydrat-Lösung bei Siedetemperatur oder besser im Rohr bei 140—150° 1-Oxy-benztriazol (Bo., *B.* **56**, 1492).

2'-Chlor-2-nitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit überschüssigem 2-Chlor-phenol und 1 Mol starker Kalilauge in Gegenwart von Kupferpulver (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **127**, 2008). — Gelbe Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 48°. Kp_8: 209°.

3'-Chlor-2-nitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit 3-Chlor-phenol und 1 Mol starker Kalilauge in Gegenwart von Kupferpulver (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **127**, 2008). — Gelbes Öl. Kp_8: 204°.

4'-Chlor-2-nitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit überschüssigem 4-Chlor-phenol und 1 Mol starker Kalilauge in Gegenwart von Kupferpulver auf 150—210° (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **127**, 2008) oder ohne Zusatz von Kupferpulver auf 150° (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2659, 2660). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 44—45° (Ro., T.), 45,5° (RAI., C.). Kp_{30}: 220°; Kp_{11}: 208° (Ro., T.).

4'-Brom-2-nitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit 4-Brom-phenol in starker Kalilauge auf 150° (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2659, 2660). — Gelblichgrüne Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 71°.

[β-Oxy-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther, Äthylenglykol-mono-[2-nitro-phenyläther] $C_8H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 115). *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit überschüssigem Äthylenglykol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und basischem Kupfercarbonat (MATTER, D.R.P. 379881; *C.* **1924** I, 1103; *Frdl.* **14**, 392). — F: 37—38°. Sehr schwer löslich in Wasser. Ist nicht destillierbar.

[2-Nitro-phenyl]-acetat $C_8H_7O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 219; E I 115). *B.* Aus 2-Nitro-phenol und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (FERNÁNDEZ, TORRES, *An. Soc. españ.* **21**, 30; *C.* **1923** III, 1261; LINDEMANN, ROMANOFF, *J. pr.* [2] **122**, 227). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid auf 60° (L., R.).

Bestimmung durch Verseifung mit Benzolsulfonsäure in Wasser und Titrierung der im Wasserdampfdestillat erhaltenen Essigsäure: F., T.

Phenyl-[2-nitro-phenyl]-carbonat $C_{13}H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisenphenylester in Äther auf 2-Nitro-phenolnatrium in Wasser (HOEFLAKE, *R.* **40**, 517). — Benzolhaltige (?) Krystalle (aus Benzol). F: 36°. — Liefert bei der Nitrierung hauptsächlich [2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-carbonat und wenig Bis-[2-nitro-phenyl]-carbonat (H., *R.* **40**, 514, 518).

Bis-[2-nitro-phenyl]-carbonat $C_{13}H_8O_7N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CO$. *B.* Aus 2-Nitro-phenolnatrium und Phosgen in Wasser (HOEFLAKE, *R.* **40**, 516). In sehr geringer Menge beim Nitrieren von Diphenylcarbonat mit Salpetersäure (D: 1,495) bei ca. —8° (H., *R.* **40**, 510, 513). In geringer Menge beim Nitrieren von Phenyl-[2-nitro-phenyl]-carbonat (H., *R.* **40**, 514, 518). — Blättchen mit $1 C_6H_6$ (aus Benzol), die das Krystallbenzol an der Luft schnell verlieren. Schmelzpunkt der benzolfreien Substanz: 112,6°. Thermische Analyse des binären Systems mit Bis-[4-nitro-phenyl]-carbonat und des ternären Systems mit [2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-carbonat und Bis-[4-nitro-phenyl]-carbonat: H., *R.* **40**, 492, 494.

2-Nitro-phenoxyessigsäure, O-[2-Nitro-phenyl]-glykolsäure $C_8H_7O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 220; E I 115). Zur Bildung aus 2-Nitro-phenolnatrium und chloressigsaurem Natrium in Wasser vgl. MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1592. — F: 158° (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 298), 156,5° (M., ST.). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (M., ST.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: 1,57—$1{,}58 \times 10^{-3}$ (durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt) (B.; B., ROLLMANN, *B.* **62**, 2695). — Wird bei der Wasserdampfdestillation sowie beim Kochen mit nicht zu konz. Salzsäure nicht verändert und entgegen der Angabe von FRITZSCHE (*J. pr.* [2] **20** [1879], 285) schon beim Erwärmen mit verd. Natronlauge hydrolysiert (M., ST.).

Methylester $C_9H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 220). *B.* Aus dem Chlorid und Methanol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1593). — Nadeln. F: 58°.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 220). *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1593). — Blättchen. F: 46—47°.

Chlorid $C_8H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$ (E I 115). *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-phenoxyessigsäure mit Thionylchlorid (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1593). — Prismen (aus Benzol). F: 43—44,5°. Ist im Vakuum nicht destillierbar.

Amid $C_8H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 115). *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak oder Ammoniumcarbonat (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1594). — F: 188°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol. Wird durch siedendes Wasser langsam, durch siedende verdünnte Natronlauge schnell verseift.

α-[2-Nitro-phenoxy]-propionsäure, O-[2-Nitro-phenyl]-milchsäure $C_9H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der inaktiven Form durch Spaltung mit Cinchonin (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] **31**, 990; vgl. F., S., *Bl.* [4] **33**, 459). — F: 111—112°. $[\alpha]_D^{25}$: +166,3° (absol. Alkohol; c = 0,8).

b) Linksdrehende Form. *B.* Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Cinchonin oder Yohimbin (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] **31**, 990; vgl. F., S., *Bl.* [4] **33**, 459). — F: 111—112°. $[\alpha]_D^{25}$: —166,3° (absol. Alkohol; c = 0,8).

c) Inaktive Form (H 221). F: 157° (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] **31**, 990).

Bis-[2-nitro-phenoxy]-malonsäure $C_{15}H_{10}O_{10}N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen von Bis-[2-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester (H 221) (TELETOW, ANDRONIKOWA, Ж. **59**, 1200; *C.* **1928** I, 2927). — Spaltet bei 107,5° Kohlendioxyd ab. — Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen des Dinatriumsalzes: T., A.

Schwefelsäure-mono-[2-nitro-phenylester], Mono-[2-nitro-phenyl]-sulfat, o-Nitro-phenylschwefelsäure $C_6H_5O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von 2-Nitro-phenol mit Schwefeltrioxyd und Pyridin in siedendem Benzol (BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* **1926**, 686) oder mit Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Pyridin in Chloroform (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* **161**, 497) oder in Gegenwart von Dimethylanilin in Schwefelkohlenstoff (B., WOOD, *Soc.* **1929**, 143). — Das Kaliumsalz liefert bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat in Gegenwart von Calciumcarbonat in Wasser bei 70—75° o-Amino-phenylschwefelsäure (B., WOOD, *Soc.* **1929**, 145). Bei der Reduktion des Kaliumsalzes mit Zinkstaub in verd. Kalilauge bei 60—70° oder mit Natriumamalgam entstehen [2.2'-Dioxy-azobenzol]-dischwefelsäure und [2.2'-Dioxy-hydrazobenzol]-dischwefelsäure (B., WOOD, *Soc.* **1929**, 149, 150). — Das Kaliumsalz wird in 1%iger wäßriger Lösung durch Takadiastase in Gegenwart von Calciumcarbonat bei 35—37° in 2-Nitro-phenol und Kaliumdisulfat gespalten (N., WAGNER, *Bio. Z.* **161**, 498, 500). — $KC_6H_4O_6NS$. Nadeln (aus Wasser). Wasser löst

bei 17° 16% (B., WOOD, *Soc.* **1929**, 144); leicht löslich in kaltem 70%igem Alkohol und heißem 90%igem Alkohol, sehr schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther und anderen organischen Lösungsmitteln (B., WOOD; N., WAGNER, *Bio. Z.* **161**, 497, 499).

3-Nitro-phenol, m-Nitro-phenol $C_6H_5O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 222; E I 116). *B.* Entsteht in geringer Menge neben 2-Nitro-phenol und 4-Nitro-phenol bei der Nitrierung von Phenol mit Salpetersäure (D: 1,42) in organischen Lösungsmitteln bei 10° bis 50° (ARNALL, *Soc.* **125**, 811). — Zur Darstellung durch Verkochen von diazotiertem 3-Nitro-anilin mit verd. Schwefelsäure vgl. SIDGWICK, ALDOUS, *Soc.* **119**, 1001; WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 536; MANSKE, *Org. Synth.* Coll. Vol. **1** [1932], S. 396; deutsche Ausgabe, S. 403; BACHMANN, ROTTSCHAEFER, *Org. Synth.* [1938], S. 88.

Physikalische Eigenschaften.

F: 93° (korr.) (CARRICK, *J. phys. Chem.* **25**, 633). Absorptionsspektrum im sichtbaren Gebiet bei $p_H = 9,4$: MELLON, MARTIN, *J. phys. Chem.* **31**, 169; im sichtbaren Gebiet und im Ultraviolett in absol. Alkohol: MARCHLEWSKI, MOROZ, *Bl.* [4] **35**, 476. Zum Absorptionsspektrum vgl. a. VLÈS, *C. r.* **170**, 1242, 1316.

Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in Aceton zwischen 0,2° (169,35) und 84° (1305,9), in Benzol zwischen 6° (0,63) und 87,8° (852,5), in Alkohol zwischen 1° (116,9) und 85° (1105,25) und in Äther zwischen 0,2° (51,44) und 83° (1065,8): CARRICK, *J. phys. Chem.* **25**, 635, 636, 637. Kryoskopisches Verhalten in Campher: JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **13**, 768; *C.* **1925** II, 524. Thermische Analyse der Systeme mit Diphenylmethan (Eutektikum bei 22° und 3 Gew.-% 3-Nitro-phenol): KREMANN, FRITSCH, *M.* **41**, 649, 653; mit Triphenylmethan (Eutektikum bei 80° und 24 Gew.-% 3-Nitro-phenol): KR., ODELGA, ZAWODSKY, *M.* **42**, 130, 140, 143; mit 2-Nitro-phenol (Eutektikum bei 31,5° und 30% 3-Nitro-phenol) und mit 4-Nitro-phenol (Eutektikum bei 66° und ca. 43% 3-Nitro-phenol): CARRICK, *J. phys. Chem.* **25**, 649, 651; mit Benzhydrol: KR., DRAŽIL, *M.* **45**, 347, 352; mit Triphenylcarbinol: KR., HOHL, MÜLLER, *M.* **42**, 205, 208. Thermische Analyse der Systeme mit Anthracen und mit tert. Butylalkohol s. S. 214; der binären Systeme mit Campher: JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **13**, 263; *C.* **1925** II, 523; KREMANN, ODELGA, *M.* **42**, 152, 154; mit Acetophenon: KR., MARKTL, *M.* **41**, 68; mit Zimtaldehyd: KR., ZECHNER, *M.* **46**, 178, 185; mit Zimtsäure: KR., ZE., DRAŽIL, *M.* **45**, 363, 366; mit Dimethyloxalat (Eutektikum bei 24° und 46 Gew.-% 3-Nitro-phenol): KR., ZE., DR., *M.* **45**, 368, 370, 374; mit Bernsteinsäure (Eutektikum bei 91,5° und 96 Gew.-% 3-Nitro-phenol): KR., ZE., DR., *M.* **45**, 356, 360; mit 3-Amino-phenol: KR., LUPFER, ZAWODSKY, *M.* **41**, 528; mit Azobenzol: KR., ZE., WEBER, *M.* **45**, 306, 309; mit Carbazol: KR., SLOVAK, *M.* **41**, 34; mit Succinimid: KR., DIETRICH, *M.* **44**, 154, 161. Thermische Analyse der ternären Systeme mit 2-Nitro-phenol und 4-Nitro-phenol: CARRICK, *J. phys. Chem.* **25**, 652; mit Nitrobenzol und Chinon: KR., Mitarb. *M.* **43**, 296.

Dampfdruck von Gemischen mit Methanol, Äther, Aceton und Essigester bei 20°: WEISSENBERGER, HENKE, KAWENOKI, *J. pr.* [2] **113**, 174. Dichte der 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll. Z.* **26**, 60; *C.* **1920** III, 82. Diffusion durch Kollodiummembranen: COLLANDER, *Comment. biol. Helsingfors* **2**, Nr. 6; *C.* **1926** II, 720. Adsorption durch Kohle aus wäßr. Lösung: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 69; Ж. **60**, 108; KOLTHOFF, VAN DER GOOT, *R.* **48**, 277. Wärmetönung beim Mischen mit einigen organischen Lösungsmitteln: SIDGWICK, ALDOUS, *Soc.* **119**, 1010; WEI., HE., KA., *J. pr.* [2] **113**, 176. Flüchtigkeit mit Wasserdampf (vgl. H 222): VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145; *C.* **1928** I, 167; vgl. SI., AL., *Soc.* **119**, 1006.

Brechungsindices der 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll. Z.* **26**, 60; *C.* **1920** III, 82. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 18°: $4,6 \times 10^{-9}$ (MICHAELIS, GYEMANT, *Bio. Z.* **109**, 169; vgl. M., KRÜGER, *Bio. Z.* **119**, 310). Temperaturkoeffizient der Dissoziationskonstanten zwischen 0° und 50°: M., G., *Bio. Z.* **109**, 200; M., KR., *Bio. Z.* **119**, 312. Scheinbares Reduktionspotential in wäßr. Lösung bei verschiedenem p_H bei 24°: CONANT, LUTZ, *Am. Soc.* **46**, 1261. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen Luft und einer Lösung von 3-Nitro-phenol in sehr verd. Salzsäure: FRUMKIN, DONDE, KULVARSKAYA, *Ph. Ch.* **123**, 334.

Chemisches Verhalten.

3-Nitro-phenol liefert beim Überleiten des Dampfes mit Wasserstoff oder Kohlendioxyd über Aluminiumpulver bei 500—540° Anilin, weniger Benzol und 3-Amino-phenol (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 105; *C.* **1928** I, 2370). Wird von Hydrazin in Gegenwart von palladiniertem Calciumcarbonat in siedender alkoholischer Kalilauge zu 3.3'-Dioxy-azobenzol, in siedender methylalkoholischer Kalilauge zu 3-Amino-phenol reduziert (BUSCH, SCHULZ, *B.* **62**, 1465). Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinn(II)-chlorid in Salzsäure, auch in Gegenwart von 4-Nitro-phenol: KLEMENC, *A.* **433**, 354, 355; **435**, 321. Beim Einleiten der theoretischen Menge Chlor in geschmolzenes 3-Nitro-phenol entsteht 2.4-Dichlor-3-nitro-phenol

(GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 522). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) Chloranil (DENIS, *Bl. Soc. chim. belg.* **35**, 376; *C.* **1927** I, 721). Geschwindigkeit der Bromierung mit Brom in Wasser, auch in Gegenwart von anderen bromierbaren Verbindungen: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2220, 2229; FR., *Am. Soc.* **47**, 2346; *Am. Soc.* **48**, 1634; mit unterbromiger Säure in Wasser bei 25°: FR., *Am. Soc.* **47**, 2345. Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 50—60°, Verdünnen mit Wasser und Behandeln der Lösung mit Brom 2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenol (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 310). Gibt bei der Einw. von Jod in Eisessig bei Gegenwart von Quecksilberoxyd (SCHLIEPER, *B.* **26** [1893], 2467) oder in heißer Ammoniak-Lösung (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* **39**, [1917] 445) nicht 2-Jod-3-nitro-phenol, sondern 6-Jod-3-nitro-phenol und x-Trijod-3-nitro-phenol (BRENANS, LARIVAILLE, *C. r.* **201** [1935], 82). Mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig erhält man 3-Nitro-2-acetoxymercuri-phenol (KALINOWSKI, *Roczniki Chem.* **9**, 139; *C.* **1929** I, 2301).

Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzoylchlorid bei 75°: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* **9**, 758; vgl. VAN DUIN, *R.* **46**, 189; B., GOAR, *R.* **46**, 192. Beim Erhitzen mit 2-Chlorbenzoesäure in Gegenwart von Natriummethylat und wenig Kupferpulver auf 110—140° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad bildet sich 1-Nitro-xanthon (DHAR, *Soc.* **117**, 1061).

Physiologisches Verhalten; Analytisches.

Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER, in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 149, 150.
149, 150.

Prüfung auf Reinheit: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 645. — Titration mit Brom in Gegenwart von 2- und 4-Nitro-phenol: FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* **46**, 2505. Potentiometrische Titration mit 0,1n-Natriumäthylat-Lösung in absol. Alkohol: TREADWELL, SCHWARZENBACH, *Helv.* **11**, 395. Bestimmung neben 4-Nitrophenol durch thermische Analyse der Benzyläther: ARNALL, *Soc.* **125**, 812, 814. — Verhalten und Anwendung als Indikator bei der p_H-Bestimmung: MICHAELIS, GYEMANT, *Bio. Z.* **109**, 169; MICH., KRÜGER, *Bio. Z.* **119**, 307; MICH., MIZUTANI, *Bio. Z.* **147**, 16; JANKE, KROPACSY, *Bio. Z.* **218**, 161, 163. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* **55**, 1381; MA., KRISTEN, *B.* **56**, 1944.

Salze und additionelle Verbindungen des 3-Nitro-phenols.

Ammoniumsalz $NH_4C_6H_4O_3N$. Orangerote Krystalle. F: ca. 58° (BRINER, AGATHON, *Helv.* **10**, 776). Dissoziationsdruck bei 20°: BR. — Lithiumsalz $LiC_6H_4O_3N$. Rubinrote Nadeln (GODDARD, GODDARD, *Soc.* **121**, 57). — Natriumsalz $NaC_6H_4O_3N$. Dunkelorangerot (G., G., *Soc.* **121**, 57). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: DUFF, BILLS, *Soc.* **1927**, 2375. — Kaliumsalze: $KC_6H_4O_3N$. Orange (G., G., *Soc.* **121**, 57). Dichte und Brechungsindices der 2,5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll. Z.* **26**, 60. — $2KC_6H_4O_3N+C_6H_5O_3N+2H_2O$. Hellorangefarbene Körner (G., G., *Soc.* **121**, 57). — $KC_6H_4O_3N+2C_6H_5O_3N+5H_2O$. Bräunliche Krystalle, die sich beim Erhitzen zersetzen (H. MEYER, *Fr.* **64**, 74). — Rubidiumsalze: $RbC_6H_4O_3N$. Orangerot (G., G., *Soc.* **121**, 57). — $RbC_6H_4O_3N+2H_2O$. Bräunlich orangegelbe Nadeln (G., G., *Soc.* **121**, 57). Färbt sich in Tetrachlorkohlenstoff dunkelorange, löst sich in heißem Essigester farblos. Schmilzt in siedendem Toluol. — Cäsiumsalze: $CsC_6H_4O_3N$. Orangerot (G., G., *Soc.* **121**, 57). — $CsC_6H_4O_3N+H_2O$. Rote Nadeln (G., G., *Soc.* **121**, 57). Färbt sich beim Aufbewahren orange. Löst sich in Alkohol orangefarben, färbt sich in Essigester gelblich, schmilzt beim Erwärmen unter Toluol.

Basisches Magnesiumsalz $HO\cdot Mg\cdot C_6H_4O_3N+Mg(OH)_2+2H_2O$. Hellgelbe Krystalle die sich beim Kochen in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther, Toluol oder Pyridin orange färben (GODDARD, WARD, *Soc.* **121**, 264). — Calciumsalze: $Ca(C_6H_4O_3N)_2$. Krystallisiert aus konzentrierter wäßriger Lösung des nachfolgend beschriebenen Salzes in orangefarbenen Nadeln (G., *Soc.* **119**, 1164). Schwer löslich in Pyridin und Chloroform, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — $Ca(C_6H_4O_3N)_2+H_2O$. Rötlich-orangefarbene Nadeln (aus verdünnter wäßriger Lösung) (G., *Soc.* **119**, 1164). Löslich in Alkohol, Äther, Pyridin und Chloroform. — Strontiumsalze: $Sr(C_6H_4O_3N)_2$. Rot (G., *Soc.* **119**, 1164). — $Sr(C_6H_4O_3N)_2+4H_2O$. Zinnoberote Nadeln (aus Wasser) (G., *Soc.* **119**, 1163). — $Sr(C_6H_4O_3N)_2+8H_2O$. Goldorangefarbene Nadeln (aus Wasser). Geht beim Aufbewahren an der Luft oder in Berührung mit organischen Lösungsmitteln in das wasserfreie Salz über (G., *Soc.* **119**, 1164). — Bariumsalze: $Ba(C_6H_4O_3N)_2$. Rotes Pulver. Löslich in Essigester, schwer löslich in Äther. Die Löslichkeit in anderen organischen Lösungsmitteln ist ähnlich wie bei dem nachfolgend beschriebenen Salz (G., *Soc.* **119**, 1163). — $Ba(C_6H_4O_3N)_2+4H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin, schwer löslich in Chloroform, Essigester und Äther, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol (G., *Soc.*

119, 1162). — $Ba(C_6H_4O_3N)_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Hat ähnliche Löslichkeiten wie das vorangehende Salz (G., *Soc.* **119**, 1163).

Basische Bleisalze: $Pb(C_6H_4O_3N)_2 + PbO$. Blaßgelbe Krystalle, die sich in Pyridin dunkler färben (GODDARD, WARD, *Soc.* **121**, 264). — $Pb(C_6H_4O_3N)_2 + HO \cdot PbC_6H_4O_3N + 2PbO$. Gelbes Pulver, das sich in Toluol dunkler färbt (G., W., *Soc.* **121**, 264). — Komplexes Kobaltsalz: $[Coen_2(C_6H_4O_3N)_2][C_6H_4O_3N] + C_6H_5O_3N + H_2O$. *B.* Aus Diaquo-diäthylendiaminkobalt(III)-bromid und 3-Nitro-phenolnatrium in Wasser bei 50° (DUFF, BILLS, *Soc.* **1927**, 2372). Bräunlichrote Knötchen. Durch Ansäuern der wäßr. Lösung wird das komplexe Kation zersetzt. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 25°: D., B.

Trimethylpropylammonium-[3-nitro-phenolat]. Liefert bei der Destillation der wäßr. Lösung 3-Nitro-anisol, Dimethylpropylamin und wenig Propylen (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1005, 1019). — Dimethylthalliumsalze: $(CH_3)_2TlC_6H_4O_3N$. Gelblich-orangefarbene Tafeln (aus Wasser). F: 202° (GODDARD, *Soc.* **119**, 1312). Löslich in Pyridin, Aceton und warmem Alkohol, schwer löslich in Äther, Toluol und Chloroform, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. — $(CH_3)_2TlC_6H_4O_3N + C_6H_5O_3N$. Rote Würfel (aus Wasser). F: ca. 159° (G., *Soc.* **119**, 1312). Geht beim Waschen mit Äther oder Alkohol in das vorangehende Salz über. — Diäthylthalliumsalz $(C_2H_5)_2TlC_6H_4O_3N$. Bräunlich-orangefarbene Tafeln (aus Wasser). F: 196° (G., *Soc.* **119**, 1312). Ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Toluol schwerer löslich als das analoge Salz des 2-Nitro-phenols.

Die folgenden Verbindungen wurden durch thermische Analyse nachgewiesen. — Verbindung mit Anthracen $C_6H_5O_3N + C_{14}H_{10}$. F: 187° (KREMANN, MÜLLER, *M.* **42**, 193, 196). Bildet Eutektika mit 3-Nitro-phenol (bei 93° und 97 Gew.-% 3-Nitro-phenol) und mit Anthracen (bei 186° und 41 Gew.-% 3-Nitro-phenol). — Verbindung mit tert. Butylalkohol $C_6H_5O_3N + 2C_4H_{10}O$: F. ca. 35° (KREMANN, Mitarb., *M.* **43**, 327, 328). Bildet Eutektika mit 3-Nitro-phenol (bei 28°) und mit tert. Butylalkohol (bei 1°).

Methyl-[3-nitro-phenyl]-äther, 3-Nitro-anisol $C_7H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 224; E I 116). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge 3.3'-Dimethoxy-azoxybenzol und 3.3'-Dimethoxy-azobenzol (ELBS, SCHAAF, *J. pr.* [2] **120**, 5, 7). Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1945.

Äthyl-[3-nitro-phenyl]-äther, 3-Nitro-phenetol $C_8H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 224; E I 117). *B.* Beim Behandeln einer siedenden Lösung von 3-Nitro-phenol in Natronlauge mit p-Toluolsulfonsäureäthylester (WHISTON, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 369 T; *C.* **1925** I, 841). — F: 33°; flüchtig mit Wasserdampf (WH.). — Beim Kochen mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Kalilauge entsteht 3.3'-Diäthoxy-hydrazobenzol (WH.). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1945.

[γ-Brom-propyl]-[3-nitro-phenyl]-äther $C_9H_{10}O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-phenol mit Trimethylenbromid in Natriumäthylat-Lösung (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 537). — Grünlichgelbes Öl. Kp_7: 186—188°. D_{25}^{25}: 1,513. n_D^{25}: 1,5700.

Allyl-[3-nitro-phenyl]-äther $C_9H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-phenol mit Allylbromid in Natriumäthylat-Lösung (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**. 538). — Krystalle. F: 31,5—32°. Kp_8: 136—137°.

3-Nitro-diphenyläther $C_{12}H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 224). *B.* Durch Desaminierung von 3-Nitro-4-amino-diphenyläther (SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2366). Zur Darstellung nach ULLMANN, SPONAGEL (*B.* **38** [1905], 2212; *A.* **350** [1906], 103) vgl. BREWSTER, GROENING, *Org. Synth.* **14** [1934], 67. — Kp_{15}: 205° (Sc.).

4'-Chlor-3-nitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Desaminierung von 4'-Chlor-3-nitro-4-amino-diphenyläther (SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2365). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). F: 60°.

4'-Brom-3-nitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4'-Brom-3-nitro-4-amino-diphenyläther durch Desaminierung (SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2366). — Gelbe Prismen (aus Methanol). F: 64°.

2'.4'-Dibrom-3-nitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Durch Desaminierung von 2'.4'-Dibrom-3-nitro-4-amino-diphenyläther (SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2367). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Methanol). F: 72°.

3-Nitro-phenoxyaceton $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-phenolnatrium mit Halogenaceton (ARNALL, *Soc.* **125**, 816). — Nadeln (aus Wasser). F: 83—84°.

[3-Nitro-phenyl]-acetat $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 117). *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-phenolnatrium mit Acetylchlorid in Chloroform (ARNALL, *Soc.* **125**,

816). — F: 55—56°. Erstarrungspunkte von Gemischen mit [4-Nitro-phenyl]-acetat: A., *Soc.* **125**, 814.

Bis-[3-nitro-phenyl]-carbonat $C_{13}H_8O_7N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CO$. *B.* Neben überwiegenden Mengen [3-Nitro-phenyl]-chlorformiat bei der Umsetzung von 3-Nitro-phenol mit 1 Mol Phosgen in Gegenwart von Dialkylanilinen, Antipyrin oder anderen tertiären Basen in nichtwäßrigem Medium (OESPER, BROKER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 2609). — Gelbliche Nadeln (aus Toluol). F: 168,5°.

Chlorameisensäure-[3-nitro-phenyl]-ester, [3-Nitro-phenyl]-chlorformiat $C_7H_4O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCl$ (E I 117). *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Umsetzung von 3-Nitro-phenol mit 1 Mol Phosgen in Gegenwart von Dialkylanilinen, Antipyrin oder anderen tertiären Basen in nichtwäßrigem Medium (OESPER, BROKER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 2609). — Kp_{18}: 158°.

Carbhydroxamsäure-[3-nitro-phenylester] $C_7H_6O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot OH$. *B.* Analog Carbhydroxamsäure-phenylester (S. 157) (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* **47**, 2607). — F: 130,5°.

3-Nitro-phenoxyessigsäure, O-[3-Nitro-phenyl]-glykolsäure $C_8H_7O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 225; E I 117). Zur Bildung aus 3-Nitro-phenolnatrium und chloressigsaurem Natrium in Wasser vgl. MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1592. — F: 151°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser. — Wird bei der Wasserdampfdestillation und beim Kochen mit mäßig starker Salzsäure nicht verändert; wird durch heiße verdünnte Natronlauge hydrolysiert.

Methylester $C_9H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Methanol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1593). — Nadeln. F: 66,5°.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 117). *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1593). — Kp_{14}: 187°.

Chlorid $C_8H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-phenoxyessigsäure mit Thionylchlorid (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1593). — Prismen (aus Benzol). F: 49—51°. Ist im Vakuum nicht destillierbar.

Amid $C_8H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak oder Ammoniumcarbonat (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1594). — Hellgelbe Prismen. F: 178,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol. Wird durch siedendes Wasser langsam, durch siedende verdünnte Natronlauge schnell verseift.

α-[3-Nitro-phenoxy]-propionsäure, O-[3-Nitro-phenyl]-milchsäure $C_9H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) Linksdrehende Form. *B.* Aus der inaktiven Form durch Spaltung mit Strychnin (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] **33**, 464). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 101—102°. $[\alpha]_D^{18}$: —51,9° (absol. Alkohol; c = 0,8). — Strychninsalz. Krystalle (aus 10%igem Alkohol). $[\alpha]_D^{18}$: —25° (absol. Alkohol; c = 0,8).

b) Inaktive Form (H 225). F: 109—110° (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] **33**, 465).

Bis-[3-nitro-phenoxy]-malonsäure $C_{15}H_{10}O_{10}N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen von Bis-[3-nitro-phenoxy]-malonsäure-dimethylester (TELETOW, ANDRONIKOWA, Ж. **59**, 1201; *C.* **1928** I, 2927). — Spaltet bei 103° Kohlendioxyd ab. — Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen des Dinatriumsalzes: T., A.

Schwefelsäure-mono-[3-nitro-phenylester], Mono-[3-nitro-phenyl]-sulfat, m-Nitro-phenylschwefelsäure $C_6H_5O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-phenol und Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Pyridin in Chloroform (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* **161**, 497). — Das Kaliumsalz wird in 1%iger wäßriger Lösung durch Takadiastase in Gegenwart von Calciumcarbonat bei 35—37° in 3-Nitro-phenol und Kaliumdisulfat gespalten. — Kaliumsalz. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und anderen organischen Lösungsmitteln. [KNOBLOCH]

4-Nitro-phenol, p-Nitro-phenol $C_6H_5O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 226; E I 117).

Bildung und Darstellung.

4-Nitro-phenol entsteht neben 2-Nitro-phenol und anderen Produkten bei der Einw. von Radiumstrahlen auf Nitrobenzol (KAILAN, *Sber. Akad. Wien* [IIa] **135**, 618; *M.* **47**, 650). Zur Bildung durch Einw. von Natronlauge auf 1.4-Dinitro-benzol (LOBRY DE BRUYN, *R.* **13** [1894], 123; L. DE BR., BLANKSMA, *R.* **20** [1901], 120 Anm. 2) vgl. CLARK, CARTER, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **20**, III, 437; *C.* **1927** II, 2054. In kleiner Menge neben anderen Produkten durch Einw. von methylalkoholischer oder alkoholischer Kalilauge auf 4-Chlor-1-nitro-benzol bei 60° (RICHARDSON, *Soc.* **1926**, 524). Neben viel 2-Nitro- und wenig 3-Nitro-

phenol bei der Nitrierung von Phenol in organischen Lösungsmitteln, am besten mit einer 10%igen Lösung von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei 25° (ARNALL, *Soc.* **125**, 811; vgl. dazu BEAUCOURT, HÄMMERLE, *J. pr.* [2] **120**, 186, 187). Entsteht in guter Ausbeute neben etwa gleichen Mengen 2-Nitro-phenol beim Eintropfen von mit Wasser, Alkohol oder Eisessig verflüssigtem Phenol in Salpetersäure (D: 1,35) bei etwa 8—9° (BEAU., HÄ.). Entsteht ferner neben 2-Nitro-phenol durch Einw. von Stickstoffdioxyd auf Phenol in Benzol + Petroläther im Kältegemisch (WIELAND, *B.* **54**, 1780) sowie durch Behandlung von 3 Mol Phenol mit 1 Mol Wismutnitrat ohne Lösungsmittel oder in Eisessig bei Zimmertemperatur (SPIEGEL, HAYMANN, *B.* **59**, 203). Bei der Nitrierung von Äthylphenylcarbonat mit Kaliumnitrat und Schwefelsäure oder mit Acetylnitrat oder Benzoylnitrat und nachfolgenden Verseifung erhält man mehr 4-Nitro-phenol und weniger 2-Nitro-phenol als bei direkter Nitrierung von Phenol (GEBAUER-FÜLNEGG, SMITH-REESE, *M.* **50**, 233). 4-Nitro-phenol entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von 4.4'-Dioxy-azobenzol mit Natriumnitrit in Eisessig in der Kälte (BIGIAVI, CARRARA, *G.* **53**, 289).

Technische Darstellung durch Nitrieren von Phenol mit Natriumnitrat und konz. Schwefelsäure: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte, Berlin [1931], S. 201; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 4. Aufl. [Wien 1938], S. 100.

Physikalische Eigenschaften.

Die beiden Formen des 4-Nitro-phenols können vorteilhaft aus den Lösungen in wäßr. Methanol dargestellt werden; bei sehr langsamer Abkühlung der Lösung erhält man die β-Form, während bei rascher Abkühlung hauptsächlich die α-Form entsteht (DUFF, *Soc.* **1929**, 2795). Über das Auftreten einer aci-Form(?) des 4-Nitro-phenols vgl. MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 1763.

E: 113,6° (DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **36**, 194; *C.* **1929** II, 728). F: 114° (korr.) (CARRICK, *J. phys. Chem.* **25**, 633), 113,8° (JEFREMOW, TICHOMIROWA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 276; *C.* **1927** I, 2628). Dampfdruck bei 100°: SIDGWICK, ALDOUS, *Soc.* **119**, 1009. Oberflächenspannung von geschmolzenem 4-Nitro-phenol bei 114,0°: 44,71 dyn/cm (BHATNAGAR, SINGH, *J. Chim. phys.* **25**, 25). Parachor: BH., SINGH. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 687,0 kcal/Mol (GARNER, ABERNETHY, *Pr. roy. Soc.* [A] **99** [1921], 230). Absorptionsspektrum von 4-Nitro-phenol im sichtbaren Gebiet in gepufferter alkoholischer Lösung (p_H: 7,4): MELLON, MARTIN, *J. phys. Chem.* **31**, 165, 172; in alkoh. Kalilauge: MOIR, *Soc.* **125**, 1549; im Ultraviolett in alkoh. Lösung: MARCHLEWSKI, MOROZ, *Bl.* [4] **35**, 476; MOIR, *Soc.* **125**, 1551.

1 l Wasser löst bei 25° 11,82 g 4-Nitro-phenol (KRUYT, ROBINSON, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 816; *C.* **1927** I, 1117); 100 g Wasser lösen bei 15° 0,804 g, bei 50° 6,052 g 4-Nitro-phenol (DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **36**, 195; *C.* **1929** II, 728). Zur Löslichkeit von 4-Nitro-phenol in Wasser bei verschiedenen Temperaturen (SIDGWICK, SPURRELL, DAVIES, *Soc.* **107** [1915], 1202) vgl. a. SI., ALDOUS, *Soc.* **119**, 1003. Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in Alkohol zwischen 0° (115,7) und 89,8° (1016,8), in Äther zwischen 1,0° (110) und 101,9° (1001,5), in Aceton zwischen 0° (188,3) und 97° (1192,5) sowie in Benzol zwischen 8,0° (0,65) und 104,2° (1072): CARRICK, *J. phys. Chem.* **25**, 635, 636, 637, 641. Bei 14° lösen 100 g Chloroform 2,99 g, 100 g Essigester 126,2 g, 100 g Schwefelkohlenstoff 0,05 g, 100 g Pyridin 71,2 g 4-Nitro-phenol (DESVERGNES). Löslichkeit in weiteren organischen Lösungsmitteln bei 14°: DESVERGNES; in wäßr. Methanol verschiedener Konzentration bei 25° und 40°: DUFF, *Soc.* **1929**, 2794. Kritische Lösungstemperatur des Systems 4-Nitro-phenol-Wasser bei Drucken zwischen 1 und 120 kg/cm²: TIMMERMANS, *J. Chim. phys.* **20**, 506. Einfluß verschiedener Alkalisalze auf die Löslichkeit von 4-Nitro-phenol in Wasser: KRUYT, ROBINSON.

Kryoskopisches Verhalten von 4-Nitro-phenol in Malonitril: SCHENK, FINKEN, *A.* **462**, 280. Thermische Analyse des binären Systems mit Naphthalin (Eutektikum bei 73° und 23 Mol-% 4-Nitro-phenol): RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111**, 249; mit Diphenylmethan (Eutektikum bei ca. 23° und ca. 1 Gew.-% 4-Nitro-phenol): KREMANN, FRITSCH, *M.* **41**, 649, 651, 653; mit Triphenylmethan (Eutektikum bei 86° und 7,5 Gew.-% 4-Nitro-phenol): KR., ODELGA, ZAWODSKY, *M.* **42**, 130, 142, 143; mit Anthracen (Eutektikum bei 106° und 94 Gew.-% 4-Nitro-phenol): KR., R. MÜLLER, *M.* **42**, 193, 195; mit 2-Nitro-phenol (Eutektikum bei 34,5° und 27 Mol-% 4-Nitro-phenol): CARRICK, *J. phys. Chem.* **25**, 648; mit 3-Nitro-phenol (Eutektikum bei 61,0° und etwa 45,5 Mol-% 4-Nitro-phenol): C., *J. phys. Chem.* **25**, 650, 651. Thermische Analyse des Systems mit tert. Butylalkohol s. S. 220; thermische Analyse der binären Systeme mit Benzhydrol: KREMANN, DRAŽIL, *M.* **45**, 347, 350, 352; mit Triphenylcarbinol: KR., HOHL, MÜLLER, *M.* **42**, 204, 205, 207; mit Fenchon: KR., DIETRICH, *M.* **44**, 177, 181; mit Campher: KR., ODELGA, *M.* **42**, 151, 154; vgl. JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **13**, 266, 267, 767, 768; *C.* **1925** II, 523, 524; mit Acetophenon: KR., MARKTL, *M.* **41**, 66, 69, 71; mit Zimtaldehyd: KR., ZECHNER, *M.* **46**, 178, 183; mit 3-Oxy-benzaldehyd: KR., POGANTSCH, *M.* **44**, 165, 169; mit Zimtsäure: KR., ZE., DR., *M.* **45**, 361,

362, 366; mit Dimethyloxalat (Eutektikum bei 32° und 41 Gew.-% 4-Nitro-phenol): KR., ZE., DR., *M.* **45**, 368; 369, 373; mit Bernsteinsäure (Eutektikum bei 107° und 95,5 Gew.-% 4-Nitro-phenol): KR., ZE., DR., *M.* **45**, 357, 360, 361. Thermische Analyse der Systeme mit Tetryl: JEFREMOW, TICHOMIROWA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 277, 278, 281; *C.* **1927** I, 2628; mit 3-Amino-phenol: KREMANN, LUPFER, ZAWODSKY, *M.* **41**, 528; 531, 532; mit Azobenzol: KR., ZECHNER, WEBER, *M.* **45**, 306, 309; mit Carbazol: KR., SLOVAK, *M.* **41**, 34, 37, 40; mit Succinimid: KR., DIETRICH, *M.* **44**, 154, 161, 162. Thermische Analyse der ternären Systeme mit 2-Nitro-phenol und 3-Nitro-phenol (Eutektikum, F: 21,5°): CARRICK, *J. phys. Chem.* **25**, 653, 657; mit Nitro-benzol und Chinon: KR., Mitarb., *M.* **43**, 298.

Sehr wenig flüchtig mit Wasserdampf (SIDGWICK, ALDOUS, *Soc.* **119**, 1006; VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145; *C.* **1928** I, 167). Dampfdruck der binären Gemische von 4-Nitrophenol mit Methanol, Äther, Aceton und Essigester bei 20°: WEISSENBERGER, HENKE, KAWENOKI, *J. pr.* [2] **113**, 175. Dichte und Brechungsindices der 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26**, 60. Wärmetönung beim Lösen von 4-Nitro-phenol in Benzol: SI., AL., *Soc.* **119**, 1009. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Tierkohle und akt. Kohle bei Zimmertemperatur: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 66, 69; Ж. **60**, 108; KOLTHOFF, VAN DER GOOT, *R.* **48**, 277. Elektrolytische Dissoziationskonstante in absol. Alkohol: TREADWELL, SCHWARZENBACH, *Helv.* **11**, 395. Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstante zwischen 18° und 70°: KOLTHOFF, *R.* **40**, 784. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen Luft und einer Lösung von 4-Nitro-phenol in sehr verd. Salzsäure: FRUMKIN, DONDE, KULVARSKAYA, *Ph. Ch.* **123**, 334.

Chemisches Verhalten.

Mechanismus und Geschwindigkeit der Umwandlung von aci-Nitrophenol in 4-Nitrophenol bei der Einw. von Salzsäure auf das Natriumsalz bei —9,8° und —23,6° in wäßr. Methanol: BRANCH, JAXON-DEELMAN, *Am. Soc.* **49**, 1771. 4-Nitro-phenol wird durch Einw. von Sonnenlicht oder von ultraviolettem Licht gebräunt (SEYEWETZ, MOUNIER, *Bl.* [4] **43**, 649). Wird durch siedende Kaliumpersulfat-Lösung nur schwer vollständig oxydiert; hierbei entsteht hauptsächlich Salpetersäure, Blausäure nur in geringer Menge (RICCA, *G.* **57**, 269). Gibt bei der trocknen Destillation mit Aluminiumpulver im Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Strom bei 500—540° Anilin und geringere Mengen 4-Amino-phenol und Benzol (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 105; *C.* **1928** I, 2370). Überführung von 4-Nitro-phenol in 4-Amino-phenol erfolgt: bei der elektrolytischen Reduktion an Blei- oder Kupferkathoden in ca. 8%iger Natronlauge (WARNER, BROWN, *J. phys. Chem.* **27**, 652, 655, 665, 671), bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* **49**, 1095), in Gegenwart von Nickel in absol. Alkohol bei ca. 35 Atm. Druck (BROWN, ETZEL, HENKE, *J. phys. Chem.* **32**, 631, 635) oder in Isoamylalkohol bei 120—130° und 10—15 Atm. (BROCHET, *Bl. Soc. ind. Mulhouse* **88**, 706; *C.* **1923** II, 959), beim Erhitzen mit Eisenspänen und Eisenchlorid oder Natriumchlorid und Wasser auf 100° (BRETNÜTZ, PENSA, *Notiziario chim.-ind.* **2**, 185; *C.* **1927** II, 243) oder mit Eisenpulver und Magnesiumchlorid in Wasser oder Aceton (MICEWICZ, *Roczniki Chem.* **8**, 53; *C.* **1928** II, 441), bei der Einw. von Hydrazinhydrat in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in siedender alkoholischer Kalilauge (BUSCH, SCHULZ, *B.* **62**, 1465). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Alkohol bei 90° und 50 Atm. Druck erhält man neben 4-Amino-phenol geringe Mengen Anilin und Diphenylamin; bei 180° und 60 Atm. Druck bilden sich cis- und trans-4-Amino-cyclohexanol-(1) (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **177**, 158). Geschwindigkeit der Reduktion von 4-Nitro-phenol durch Zinn(II)-chlorid, auch in Gegenwart von 2- und 3-Nitro-phenol: KLEMENC, *A.* **433**, 354; **435**, 321.

4-Nitro-phenol liefert beim Behandeln mit Chlor in sodaalkalischer Lösung bei 2—5° Chlorpikrin (ORTON, MCKIE, *Soc.* **119**, 33). In verd. Salzsäure suspendiertes 4-Nitro-phenol gibt beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung bei 15—20° 2-Chlor-4-nitro-phenol, das weiter in 2.6-Dichlor-4-nitro-phenol, Chlorpikrin und wenig Chloranil übergeht (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 197). Kinetik der Chlorierung mit unterchloriger Säure in Natronlauge verschiedener Konzentration, in wäßr. Lösung sowie in Gegenwart von Salzsäure bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* **1926**, 1586, 1588, 1589. Zur Bildung von Chloranil aus 4-Nitrophenol durch Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure; vgl. a. DENIS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 376; *C.* **1927** I, 721. 4-Nitro-phenol gibt mit unterbromiger Säure in wäßr. Lösung 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol (BILLMANN, RIMBERT, *Bl.* [4] **33**, 1474, 1476). Geschwindigkeit der Bromierung von 4-Nitro-phenol in saurer Lösung, auch in Gegenwart anderer bromierbarer Verbindungen: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2219, 2226, 2227, 2229; FR., *Am. Soc.* **48**, 1634. Behandlung mit Brom und konz. Salpetersäure im Wasserbad führt zu Bromanil und Bromnitromethanen (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **45**, 482). Beim Eintragen von Jod in eine Lösung von 4-Nitro-phenol in 10%igem Ammoniak bei ca. 70° erhält man das Ammoniumsalz des 2.6-Dijod-4-nitro-phenols (KALB, Mitarb., *B.* **59**, 1869).

4-Nitro-phenol reagiert nicht mit Natriumnitrit in Eisessig oder verd. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (ANGELI, BIGIAVI, CARRARA, *R. A. L.* [5] **31** I, 442; BI., *R. A. L.* [5] **33** II, 319); bei mehrstündigem Aufbewahren der konzentrierten, bei 0° mit Stickoxyden (aus Salpetersäure und Arsentrioxyd) gesättigten ätherischen Lösung erhält man 2.4-Dinitro-phenol (BI., *R. A. L.* [5] **33** II, 320). Läßt sich durch Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,03) im Wasserbad in 2.4-Dinitro-phenol überführen (KARTASCHEW, Ж. **59**, 844; *C.* **1928** I, 2940). 4-Nitro-phenol geht bei 5-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Jod auf 100—105° in 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) über (RÂY, DEY, *Soc.* **117**, 1407). Gibt bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-acetat in siedendem Wasser und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Salzsäure 4-Nitro-2-chlormercuri-phenol und andere Produkte (RAIZISS, PROSKOURIAKOFF, *Am. Soc.* **44**, 790); durch Umsetzung mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig erhielt KALINOWSKI (*Roczniki Chem.* **9**, 138; *C.* **1929** I, 2301) 4-Nitro-2.6-bis-acetoxymercuri-phenol.

4-Nitro-phenol gibt beim Erwärmen mit Benzhydrylbromid auf 80—90° 4-Nitro-2.6-dibenzhydrylphenol (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2251). Gibt mit dem durch Einleiten von Bromwasserstoff in 40%ige Formaldehyd-Lösung hergestellten „Brommethylalkohol" in Gegenwart von Zinkchlorid 5-Nitro-2-oxy-benzylalkohol (HART, HIRSCHFELDER, *Am. Soc.* **42**, 2683 Anm. 1). Liefert beim Verschmelzen mit 2 Mol Chloralhydrat und Eintragen des Reaktionsprodukts in konz. Schwefelsäure unterhalb 35° 6-Nitro-2.4-bis-trichlormethyl-1.3-benzdioxin (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2672) (CHATTAWAY, *Soc.* **1926**, 2722); reagiert analog mit Dichlor-acetaldehyd-alkoholat (CH., MORRIS, *Soc.* **1928**, 3243). Über die Einw. von überschüssigem Benzoylchlorid bei 75° und die Geschwindigkeit dieser Reaktion vgl. BERNOULLI, GOAR, *Helv.* **9**, 758, 759, 763; VAN DUIN, *R.* **46**, 191; B., G., *R.* **46**, 192. Beim vorsichtigen Erhitzen von 4-Nitro-phenol in Natriummethylat-Lösung mit 2-Chlor-benzoesäure bei Gegenwart von Kupferpulver auf 140—160° und Behandlung des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhält man 2-Nitro-xanthon (DHAR, *Soc.* **117**, 1062). Salzbildung mit Dicyclohexylamin: FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 309; mit Pyridin: DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **36**, 195; *C.* **1929** II, 728.

O_2N · [Benzdioxin-Ring] O · CH·CCl_3 · O · CH·CCl_3

Biochemisches Verhalten.

Insecticide Wirkung: TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884. Schädigende Wirkung auf Pflanzen beim Aufstäuben: MOORE, CAMPBELL, *J. agric. Res.* **28**, 402; *C.* **1925** I, 2253. Über schädigende Wirkung von 4-Nitro-phenol auf niedere Organismen vgl. a. PLANTEFOL, *C. r.* **174**, 124; FLEISCHER, AMSTER, *Z. Immunitätsf. Therap.* **37**, 328, 337; *C.* **1923** III, 1175; GLASER, WULWEK, *Bio. Z.* **145**, 527. Toxische Wirkung auf Invertin: RONA, BACH, *Bio. Z.* **118**, 232; R., *Naturwiss.* **9**, 980; *C.* **1922** I, 424; HARVEY, *Am. J. Pharm.* **96**, 586; *C.* **1924** II, 2433; auf Pepsin: GLASER, WULWEK, *Bio. Z.* **145**, 529. Über das physiologische Verhalten von 4-Nitro-phenol vgl. ferner: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 151; LEHMANN, Mitarb., *Arch. Hyg.* **96** [1926], 367; *C.* **1926** II, 66.

Analytisches.

Prüfung auf Reinheit: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 645. Nachweis als [4-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther (F: 187,4°): LYMAN, REID, *Am. Soc.* **42**, 616. Potentiometrische Titration mit 0,1 n-Natriumäthylat-Lösung in absol. Alkohol: TREADWELL, SCHWARZENBACH, *Helv.* **11**, 395. Bestimmung durch Reduktion mit überschüssigem Titan(III)-chlorid in siedender Schwefelsäure und Rücktitration mit Eisenalaun in Gegenwart von Ammoniumrhodanid: ENGLISH, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 997; *C.* **1921** II, 623. Bei Gegenwart von Natriumcitrat verläuft die Reaktion schon bei Raumtemperatur glatt; der Endpunkt kann mit Ammoniumrhodanid oder auf potentiometrischem Wege ermittelt werden (KOLTHOFF, ROBINSON, *R.* **45**, 171, 175, 176). Bestimmung durch Reduktion mit Chrom(II)-chlorid in salzsaurer Lösung: SOMEYA, *Z. anorg. Ch.* **169**, 299. Bestimmung von 3-Nitro-phenol neben 4-Nitro-phenol durch thermische Analyse des Gemisches der Benzyläther: ARNALL, *Soc.* **125**, 812, 813. Verhalten von 4-Nitro-phenol bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* **55**, 1381; MA., KRISTEN, *B.* **56**, 1944. Anwendung und Verhalten von 4-Nitro-phenol als Indicator bei der p_H-Bestimmung: MICHAELIS, GYEMANT, *Bio. Z.* **109**, 173, 179; KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* **115**, 169; *Pharm. Weekb.* **58**, 886; **59**, 117; *C.* **1921** IV, 452; **1922** II, 670; *R.* **40**, 778; *J. phys. Chem.* **32**, 1827; BISHOP, KITTREDGE, HILDEBRAND, *Am. Soc.* **44**, 138; MICH., MIZUTANI, *Bio. Z.* **147**, 16; JANKE, KROPACSY, *Bio. Z.* **213**, 161; s. a. BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 8. Aufl., Bd. I [Berlin 1931], S. 323.

Salze und additionelle Verbindungen des 4-Nitro-phenols.

Ammoniumsalze: $NH_4C_6H_4O_3N + C_6H_5O_3N + H_2O$. Gelbliche Blättchen. F: 126° bis 130° (Zers.) (H. MEYER, *Fr.* **64**, 75). — $NH_4C_6H_4O_3N$. Gelbe Nadeln (BRINER, AGATHON, FERRERO, *Helv.* **9**, 912; BR., AG., *Helv.* 10, 778). — Lithiumsalze: $2LiC_6H_4O_3N + C_6H_5O_3N + 4H_2O$. Gelbe Platten. Gibt beim Erhitzen auf 160° das Krystallwasser und 4-Nitrophenol ab (GODDARD, GODDARD, *Soc.* **121**, 54, 57). — $LiC_6H_4O_3N$. Orangegelb (Go., Go., *Soc.* **121**, 57). — Natriumsalze: $2NaC_6H_4O_3N + 3C_6H_5O_3N + 3H_2O$. Braungelbe Nadeln. F: 156° (Zers.) (H. MEYER, *Fr.* **64**, 75). — $NaC_6H_4O_3N$. Rote Form. *B.* Durch Erhitzen des Dihydrats auf 160° (Go., Go., *Soc.* **121**, 55, 57). Liefert beim Aufbewahren im Exsiccator das Halbhydrat. Wird in Alkohol oder Äther gelb, in Aceton orangefarben. — Gelbe Form. *B.* Aus der roten Form durch 3-stdg. Erhitzen auf 200° und folgendes Aufbewahren im Vakuumexsiccator (Go., Go., *Soc.* **121**, 55, 57). — $NaC_6H_4O_3N + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus dem roten wasserfreien Salz beim Aufbewahren im Exsiccator (Go., Go., *Soc.* **121**, 55, 57). Orangefarben. Geht beim Aufbewahren an der Luft in das Dihydrat über. Färbt sich in Alkohol, Äther und Aceton gelb, in heißem Pyridin rot. — $NaC_6H_4O_3N + 2H_2O$. *B.* Aus 4-Nitro-phenol und Soda in wäßr. Lösung (Go., Go., *Soc.* **121**, 55, 57). Gelbe Nadeln. Geht bei 160° in das rote wasserfreie Salz über. — $NaC_6H_4O_3N + 4H_2O$. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 25°: DUFF, BILLS, *Soc.* **1927**, 2375. Hydrolysenkonstante: JOB, *C. r.* **186**, 1547. — Kaliumsalze: $KC_6H_4O_3N + C_6H_5O_3N + 3H_2O$. Ockergelbe Nadeln. F: 170° (Zers.) (H. MEYER, *Fr.* **64**, 75). — $KC_6H_4O_3N$. Tiefgelb (GODDARD, GODDARD, *Soc.* **121**, 57). Dichte und Brechungsindices der 2,5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26** [1920], 60. — $KC_6H_4O_3N + H_2O$. Goldgelbe Körner (Go., Go., *Soc.* **121**, 57). — Das von FRITZSCHE (*J. pr.* [1] **75** [1858], 266) beschriebene, $2H_2O$ enthaltende Salz konnte nicht erhalten werden (Go., Go., *Soc.* **121**, 55).

$RbC_6H_4O_3N$. Tiefgelb (GODDARD, GODDARD, *Soc.* **121**, 57). — $RbC_6H_4O_3N + H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Färbt sich in Toluol und Pyridin tiefgelb (Go., Go.). — $CsC_6H_4O_3N$. Tiefgelb (Go., Go.). — $CsC_6H_4O_3N + H_2O$. Citronengelbe Nadeln. Färbt sich in Pyridin, Toluol und Essigester tiefgelb (Go., Go.).

Silbersalze. Das von FRITZSCHE (*A.* **110** [1859], 165) beschriebene Salz $AgC_6H_4O_3N + C_6H_5O_3N + H_2O$ (H 230) konnte nicht wieder erhalten werden (GODDARD, WARD, *Soc.* **121**, 263). — $4AgC_6H_4O_3N + C_6H_5O_3N$. Scharlachrote Nadeln. Färbt sich in Alkohol, Aceton und Toluol braun; löst sich in kaltem Pyridin oder Wasser mit gelber Farbe (Go., W., *Soc.* **121**, 263, 265; vgl. a. FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **75** [1858], 276; *A.* **110** [1859], 165). — $AgC_6H_4O_3N + H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich langsam an der Luft; löst sich in Alkohol, Aceton und Pyridin mit grünlichgelber Farbe; scheidet beim Kochen mit den meisten Lösungsmitteln Silberoxyd ab (Go., WARD, *Soc.* **121**, 262, 265). — $AgC_6H_4O_3N + NH_4C_6H_4O_3N + H_2O$. Grünlichgelbe Nadeln. Wird beim Erhitzen rot; färbt sich in Alkohol und Essigester grau, in Aceton grauorange, in Toluol und Chloroform orangegelb, in Tetrachlorkohlenstoff rot (Go., WARD, *Soc.* **121**, 263, 265).

Magnesiumsalze: $2Mg(C_6H_4O_3N)_2 + C_6H_5O_3N + 12H_2O$. Gelbe Tafeln. Verblaßt beim Erhitzen in Aceton oder Toluol (GODDARD, WARD, *Soc.* **121**, 265). — $Mg(C_6H_4O_3N)_2$. Dunkelgelb. Geht an der Luft in ein Salz $Mg(C_6H_4O_3N)_2 + 4H_2O$ über (G., W., *Soc.* **121**, 265). — Calciumsalze: $Ca(C_6H_4O_3N)_2$. *B.* Entsteht aus den folgenden Hydraten bei 1-stdg. Erhitzen auf 220° (GODDARD, *Soc.* **119**, 1165). Dunkelgelb. Löslich in Alkohol und Pyridin, schwer löslich in Äther, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Je nach der Temperatur und der Konzentration der Lösungen krystallisieren bei der Darstellung der Calciumsalze die folgenden Hydrate aus: $Ca(C_6H_4O_3N)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (gelbe Nadeln), $Ca(C_6H_4O_3N)_2 + 3H_2O$, $Ca(C_6H_4O_3N)_2 + 5H_2O$ (citronengelbe Nadeln, löslich in Aceton, unlöslich in Äther) oder $Ca(C_6H_4O_3N)_2 + 8H_2O$ (gelbe Nadeln; schmilzt bei 80—90°; löslich in Äther) (GODDARD). — $[Ca_3(CH_3\cdot CO_2)_3](C_6H_4O_3N)_3 + 2CH_3\cdot CO_2H + 4H_2O$. Gelbliche Tafeln (aus Essigsäure) (WEINLAND, SCHLAICH, *Z. anorg. Ch.* **150**, 45). — Strontiumsalze: $Sr(C_6H_4O_3N)_2$ (GODDARD, *Soc.* **119**, 1162). — $Sr(C_6H_4O_3N)_2 + 8H_2O$. Gelbe Nadeln. Löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln (Go., *Soc.* **119**, 1164). — $[Sr_3(CH_3\cdot CO_2)_3](C_6H_4O_3N)_3 + 2CH_3\cdot CO_2H + 6H_2O$. Gelbliche Säulen und Tafeln (aus Essigsäure). Rhombisch bipyramidal (W., SCH., *Z. anorg. Ch.* **150**, 45). — Bariumsalze: $Ba(C_6H_4O_3N)_2$. Löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln (GODDARD, *Soc.* **119**, 1161, 1163). — $Ba(C_6H_4O_3N)_2 + 8H_2O$. Gelbe Krystalle (Go., *Soc.* **119**, 1163). — $[Ba_3(CH_3\cdot CO_2)_3](C_6H_4O_3N)_3 + 2CH_3\cdot CO_2H + 6H_2O$. Gelbliche Tafeln (aus Essigsäure). Rhombisch bipyramidal (WEINLAND, SCHLAICH, *Z. anorg. Ch.* **150**, 45).

$[Cd_3(CH_3\cdot CO_2)_3](C_6H_4O_3N)_3 + 2C_6H_5O_3N + CH_3\cdot CO_2H + 6H_2O$. Gelbliche Tafeln (WEINLAND, SCHLAICH, *Z. anorg. Ch.* **150**, 41). — Bleisalze: $2Pb(C_6H_4O_3N)_2 + C_6H_5O_3N$. Dunkelgelbe Nadeln (GODDARD, WARD, *Soc.* **121**, 265). — $4Pb(C_6H_4O_3N) + C_6H_5O_3N$. Gelbe Nadeln. Löst sich in Pyridin mit orangegelber Farbe (G., WARD). — $HO\cdot PbC_6H_4O_3N + Pb(OH)_2$.

Gelbes Krystallpulver. Färbt sich beim Erwärmen in Aceton schwach orange (Go., WARD). — $Pb(C_6H_4O_3N)_2 + PbO$. Gelbes Pulver (Go., WARD). — $HO \cdot PbC_6H_4O_3N + PbO$. Gelbes Pulver (Go., WARD). — $[Pb_2(CH_3 \cdot CO_2)_2](C_6H_4O_3N)_2 + 2CH_3 \cdot CO_2H$. Gelbliche Säulen (aus Essigsäure) (WEINLAND, SCHLAICH, *Z. anorg. Ch.* **150**, 44).

$[Mn_3(CH_3 \cdot CO_2)_4](C_6H_4O_3N)_2 + CH_3 \cdot CO_2H + 9H_2O$. Fleischfarbene Tafeln (WEINLAND, SCHLAICH, *Z. anorg. Ch.* **150**, 44).

Komplexe Kobalt(III)-salze: $[Co(NH_3)_5C_6H_4O_3N](C_6H_4O_3N)_2 + 3H_2O$. *B.* Aus Aquopentamminkobalt(III)-nitrat beim Behandeln mit 4-Nitro-phenol-Natrium oder besser mit der Doppelverbindung von 4-Nitro-phenol mit 4-Nitro-phenol-Natrium in wenig Wasser bei 45° (DUFF, BILLS, *Soc.* **1927**, 2367, 2370). Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: D., B. — $[Coen_2(C_6H_4O_3N)OH_2](C_6H_4O_3N)_2 + C_6H_5O_3N + H_2O$. *B.* Aus Diaquodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid und dem Doppelsalz von 4-Nitro-phenol-Natrium mit 4-Nitro-phenol in Wasser bei 40° (DUFF, BILLS, *Soc.* **1927**, 2373). Aus dem Salz $[Coen_2(C_6H_4O_3N)(C_6H_5O_3N)](C_6H_4O_3N)_2 + 3H_2O$ (s. u.) beim Aufbewahren (D., B.). Orangebraune Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: D., B. Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser bei 70° in die Verbindung $[Coen_2(C_6H_4O_3N)_2](C_6H_4O_3N) + C_6H_5O_3N + 2H_2O$ (s. u.) über. — $[Coen_2(C_6H_4O_3N)OH_2](C_6H_4O_3N)_2 + 2H_2O$. *B.* Aus Diaquodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid und dem Doppelsalz von 4-Nitro-phenol-Natrium mit 4-Nitro-phenol in Wasser bei 70° (DUFF, BILLS, *Soc.* **1927**, 2373). Hellbraunes Krystallpulver. Die wäßr. Lösung wird durch Ansäuern oder Erwärmen auf 80° rasch zersetzt. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: D., B. — $[Coen_2(C_6H_4O_3N)(C_6H_5O_3N)](C_6H_4O_3N)_2 + 3H_2O$. *B.* Aus Diaquodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid und einer frisch bereiteten Lösung von 4-Nitro-phenol-Natrium in Wasser bei 50° (DUFF, BILLS, *Soc.* **1927**, 2373). Dunkelbraune Krystalle (aus Wasser), die beim Entwässern bei 90° einen purpurroten Schimmer annehmen. Löslich in Alkohol und Aceton. Die orangefarbene wäßrige Lösung wird beim Ansäuern in der Kälte gelb, in der Hitze rosa. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: D., B. Geht beim Aufbewahren allmählich in die Verbindung $[Coen_2(C_6H_4O_3N)OH_2](C_6H_4O_3N)_2 + C_6H_5O_3N + H_2O$ (s. o.) über; ist im wasserfreien Zustand beständiger. — $[Coen_2(C_6H_4O_3N)_2](C_6H_4O_3N) + C_6H_5O_3N + 2H_2O$. *B.* Durch Umkrystallisieren der Verbindung $[Coen_2(C_6H_4O_3N)OH_2](C_6H_4O_3N)_2 + C_6H_5O_3N + H_2O$ (s. o.) aus Wasser bei 70° (DUFF, BILLS, *Soc.* **1927**, 2374). Dunkelbraune Nadeln. Die gelbe wäßr. Lösung wird beim Ansäuern rosa. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: D., B.

Verbindung mit tert. Butylalkohol $C_6H_5O_3N + 2C_4H_{10}O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: ca. 37° (KREMANN, Mitarb., *M.* **43**, 327, 328). Bildet Eutektika mit 4-Nitro-phenol (F: 28°) und mit tert. Butylalkohol (F: 7°).

Salz des Dimethylthalliumhydroxyds $C_8H_{10}O_3NTl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot Tl(CH_3)_2$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Explodiert heftig bei 275° (GODDARD, *Soc.* **119**, 1312). Leicht löslich in kaltem Pyridin, mäßig in Alkohol und Aceton, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $C_{10}H_{14}O_3NTl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot Tl(C_2H_5)_2$. Citronengelbe Platten. Wird bei 233° dunkel und schmilzt bei 238° (Go., *Soc.* **119**, 1313). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, noch schwerer in Äther, unlöslich in siedendem Toluol und Petroläther.

Methyl-[4-nitro-phenyl]-äther, 4-Nitro-anisol $C_7H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 230; E I 119). *B.* Bei der Umsetzung von 4-Fluor-1-nitro-benzol mit Natriummethylat (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 535; *C.* **1922** I, 22). Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit wäßr. Methanol und Natriumcarbonat unter Druck auf 175—185° (MATTER, D. R. P. 386618; *C.* **1924** I, 2632; *Frdl.* **14**, 425). Zur Bildung beim Kochen von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge vgl. BLOM, *Helv.* **4**, 1030; ZUCKERMANN, *Ž. chim. Promyšl.* **2** [1926], 340; RICHARDSON, *Soc.* **1926**, 523; RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2654. 4-Nitro-anisol entsteht ferner beim Erhitzen von Kalium-4-nitro-phenolat mit Kaliummethylsulfat in wasserfreiem Glycerin unter Rückfluß auf 180—200° (VAN ERP, *B.* **56**, 220). Neben 2-Nitro-anisol beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Anisol und Wismutnitrat auf dem Wasserbad (SPIEGEL, HAYMANN, *B.* **59**, 203). — Technische Darstellung durch Umsetzung von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit Natriummethylat-Lösung oder durch Erhitzen von 4-Nitro-phenol mit Methylchlorid, Natronlauge, Natriumcarbonat und wäßr. Methanol: H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 4. Aufl. [Wien 1938], S. 56, 101, 102.

F: 52° (BRAND, KRANZ, *J. pr.* [2] **115**, 155). Zur Abhängigkeit des Schmelzpunkts vom Druck (E I 119) vgl. a. PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, *Ph. Ch.* **118**, 76. D_4^{60}: 1,2192; n_α^{60}: 1,5639; n_D^{60}: 1,5707; n_β^{60}: 1,5926 (BRAND, KRANZ, *J. pr.* [2] **115**, 145, 158). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig: BRAND, *J. pr.* [2] **109**, 3. Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 4,36 (verd. Lösung; Benzol) (HÖJENDAHL, *Phys. Z.* **30**, 394; *C.* **1929** II, 1898). Zur thermischen

Analyse des binären Systems mit Urethan bei hohen Drucken (E I 119) vgl. a. Pu., Gre., *Ph. Ch.* **118**, 288; thermische Analyse des Systems mit Diphenylamin und Einfluß von Drucken bis 3050 kg/cm² auf den Schmelzpunkt des Eutektikums: Pu., *Ph. Ch.* **124**, 217. Die gelbe Farbe der Lösungen in Eisessig oder Alkohol wird durch konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure vertieft (Brand, *J. pr.* [2] **109**, 3).

4-Nitro-anisol gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) Chloranil (Denis, *Bl. Soc. chim. belg.* **35**, 376). Bei der Reduktion mit Hydrazin in Gegenwart von palladiniertem Calciumcarbonat in siedender methylalkoholischer Kalilauge entsteht p-Anisidin neben etwas 4.4'-Dimethoxy-azoxybenzol; in siedender alkoholischer Kalilauge wurde nur 4.4'-Dimethoxy-azoxybenzol erhalten (Busch, Schulz, *B.* **62**, 1466). Geschwindigkeit der Chlorierung bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig bei 20°: Bradfield, Jones, *Soc.* **1928**, 1008. Beim Übergießen von 4-Nitro-anisol mit Brom (Kohn, Karlin, *M.* **48**, 618) oder beim Behandeln mit Brom in wenig Pyridin (Burns, McCombie, Scarborough, *Soc.* **1928**, 2934) entsteht 2-Brom-4-nitro-anisol. 4-Nitro-anisol gibt beim Aufbewahren mit 1,1 Mol Chloralhydrat und konz. Schwefelsäure, schneller in mit Chlorwasserstoff gesättigter konzentrierter Schwefelsäure, 5-Nitro-2-methoxy-1-[α.β.β.β-tetrachlor-äthyl]-benzol (Chattaway, Calvet, *Soc.* **1928**, 2917). — Insecticide Wirkung: Tattersfield, Gimingham, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: Margosches, Kristen, *B.* **56**, 1945.

Äthyl-[4-nitro-phenyl]-äther, 4-Nitro-phenetol $C_8H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 231; E I 119). *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit absol. Alkohol in Gegenwart von Natriumcarbonat und etwas Kupferpulver unter Druck auf 200—210° (Matter, D.R.P. 386618; *C.* **1924** I, 2632; *Frdl.* **14**, 425) oder mit Alkohol, Glycerin, Natriumhydroxyd und Kupferchlorid- oder Kupfersulfat-Lösung im Autoklaven auf 100° (Verein f. chem. u. metallurg. Produktion, D.R.P. 453429; *C.* **1928** I, 1232; *Frdl.* **16**, 407). Entsteht aus 4-Nitro-phenol beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kaliumäthylsulfat in wasserfreiem Glycerin unter Rückfluß auf 180—200° (van Erp, *B.* **56**, 218) und beim Erwärmen mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester und 31%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (Ismailski, Rasorenow, Ж. **52**, 368; *C.* **1923** III, 748). — Zur Darstellung durch Erwärmen von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Willgerodt, *B.* **15** [1882], 1003) vgl. Blom, *Helv.* **4**, 298, 303; Richardson, *Soc.* **1926**, 522, 523; *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 200 T; *C.* **1926** II, 1188; Raiford, Colbert, *Am. Soc.* **48**, 2653; Davies, Wood, *Soc.* **1928**, 1128; Zuckermann, *Z. chim. Promyšl.* **2** [1926], 340. Technische Darstellung erfolgt durch Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit alkoh. Alkali unter Druck (H. E. Fierz-David, L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 4. Aufl. [Wien 1938], S. 56) oder in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalisulfiten auf 50—80° (J. Schwyzer, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 211) oder durch Verätherung von 4-Nitro-phenol mit Äthylchlorid, wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Natriumcarbonat unter Druck bei 100° (Fierz-David, Blangey, Farbenchemie, S. 101, 102). — F: 62° (King, Murch, *Soc.* **127**, 2645), 60—61° (Morgan, Drew, *Soc.* **127**, 2313). 4-Nitro-phenetol ist flüchtig mit Alkoholdampf (Richardson, *Soc.* **1926**, 524).

Geschwindigkeit der Chlorierung in Gegenwart von Salzsäure in Eisessig bei 20° und 30°: Bradfield, Jones, *Soc.* **1928**, 1008, 3081. Kinetik der Verseifung von 4-Nitro-phenetol mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 70° und bei Siedetemperatur: Blom, *Helv.* **4**, 510. — Schädigende Wirkung beim Aufstäuben auf Pflanzen: Moore, Campbell, *J. agric. Res.* **28**, 402; *C.* **1925** I, 2253. Wirkung auf Pneumokokken und Gonokokken: Hirschfelder, Pankow, *Ber. Physiol.* **12** [1922], 426. — Zum Verhalten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl vgl. a. Margosches, Kristen, *B.* **56**, 1945.

[β-Brom-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-äther $C_8H_8O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (H 232). *B.* Zur Bildung nach Weddige (*J. pr.* [2] **24** [1881], 254) vgl. Wilson, Adams, *Am. Soc.* **45**, 539. — F: 64°.

Propyl-[4-nitro-phenyl]-äther $C_9H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 232). *B.* Analog der nachfolgenden Verbindung (Gutekunst, Gray, *Am. Soc.* **44**, 1742). — Geschwindigkeit der Chlorierung in Gegenwart von Salzsäure in Eisessig bei 20°: Bradfield, Jones, *Soc.* **1928**, 1008.

Butyl-[4-nitro-phenyl]-äther $C_{10}H_{13}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Bei 12-stdg. Kochen von 4-Nitro-phenol mit Butyljodid und Butylalkohol in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Gutekunst, Gray, *Am. Soc.* **44**, 1742). — Nadeln (aus Alkohol). F: 32°.

Isobutyl-[4-nitro-phenyl]-äther $C_{10}H_{13}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 232). Vgl. dazu Gutekunst, Gray, *Am. Soc.* **44**, 1742.

Isoamyl-[4-nitro-phenyl]-äther $C_{11}H_{15}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_5H_{11}$ (H 232). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Gutekunst, Gray, *Am. Soc.* **44**, 1742). — Kp_{18}: 183°.

Allyl-[4-nitro-phenyl]-äther $C_9H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (H 232; E I 119). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GUTEKUNST, GRAY, *Am. Soc.* **44**, 1742). Entsteht ferner beim Kochen von Natrium-4-nitro-phenolat mit Benzolsulfonsäure-allylester in Alkohol oder Isoamylalkohol (FÖLDI, *B.* **53**, 1840).

4-Nitro-diphenyläther $C_{12}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$ (H 232; E I 119). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Nitrierung von Diphenyläther mit Salpetersäure (D: 1,5 bis 1,52) in siedendem Eisessig (LANGE, REED, *Am. Soc.* **48**, 1071) oder in Acetanhydrid + Eisessig bei 25—30° (SUTER, *Am. Soc.* **51**, 2583). — Darstellung durch Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit Kaliumphenolat nach HAEUSSERMANN, TEICHMANN (*B.* **29**, 1446): RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2659; DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **117**, 360 Anm. 1; durch Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit Alkaliphenolaten in Gegenwart von Kupferpulver: SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2364; BREWSTER, GROENING, *Org. Synth.* **14** [1934], 66. — Tafeln (aus Alkohol). F: 60—61° (RAIFORD, COLBERT; DREW, THOMASON, *Soc.* **1927**, 123), 56—58° (BR., GR.), 57° (SUTER), 56—57° (korr.) (LANGE, REED). Kp_{30}: 225—230° (LANGE, REED). Sehr leicht löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Wasser (LANGE, REED). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (DI., Mitarb., *J. pr.* [2] **117**, 342).

Beim Aufbewahren einer mit Chlor gesättigten 5%igen Lösung von 4-Nitro-diphenyläther in Eisessig entsteht 4-Chlor-4'-nitro-diphenyläther (SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2362, 2364). 4-Nitro-diphenyläther gibt mit Brom in Eisessig (SC.) oder in Tetrachlorkohlenstoff (SUTER, *Am. Soc.* **51**, 2584) 4-Brom-4'-nitro-diphenyläther. Geht bei 24-stdg. Stehenlassen mit trocknem Brom in 2.4-Dibrom-4'-nitro-diphenyläther über (SC., *Soc.* **1929**, 2362, 2365; vgl. a. RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2656; RAI., THIESSEN, WERNERT, *Am. Soc.* **51**, 1205).

4-Chlor-4'-nitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Aufbewahren einer mit Chlor gesättigten 5%igen Lösung von 4-Nitro-diphenyläther in Eisessig (SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2362, 2364). Durch Kondensation von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit Kalium-4-chlor-phenolat (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2660; LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1172; SC., *Soc.* **1929**, 2362, 2364). — Nadeln (aus Methanol). F: 76,5° (R., C.), 76° (SC.), 75,5—76° (LE F., S., T.). Kp_{12}: 215° (LE F., S., T.).

4-Brom-4'-nitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von Brom auf eine Lösung von 4-Nitro-diphenyläther in Eisessig (SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2364) oder in Tetrachlorkohlenstoff (SUTER, *Am. Soc.* **51**, 2584). Durch Kondensation von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit Kalium-4-brom-phenolat (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2660; LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1171; SC.). — Bräunliche Tafeln (aus Alkohol + Eisessig), gelbliche Prismen oder Nadeln (aus Methanol). F: 65—66° (RAI., CO.), 64° (SUTER), 61° (SC.), 60° (LE F., SA., T.). Kp_{18}: 230° (LE F., SA., T.). — Bei 24-stdg. Stehenlassen mit trocknem Brom wird 2.4-Dibrom-4'-nitro-diphenyläther gebildet (SC.).

2.4-Dibrom-4'-nitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_3NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Bei 24-stdg. Aufbewahren von 4-Nitro-diphenyläther oder 4-Brom-4'-nitro-diphenyläther mit trocknem Brom (SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2362, 2365; vgl. a. RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2656; R., THIESSEN, WERNERT, *Am. Soc.* **51**, 1205). Durch Kondensation von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit 2.4-Dibrom-phenol-Kalium bei 210° (S., *Soc.* **1929**, 2365; R., TH., W.). — Prismen (aus Methanol). F: 81° (S.).

4-Jod-4'-nitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_3NI = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4I$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Nitro-diphenyläther mit Jodmonochlorid in Eisessig (SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2364, 2366). — Gelbliche Tafeln (aus Methanol). F: 71°.

4-[4-Nitro-phenoxy]-phenyljodidchlorid $C_{12}H_8O_3NCl_2I = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot ICl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine eiskalte Lösung von 4-Jod-4'-nitro-diphenyläther in Tetrachlorkohlenstoff (SCARBOROUGH, *Soc.* **1929**, 2364). — Gelbe Nadeln.

2.4'-Dinitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 232). F: 100° bis 102° (DREW, THOMASON, *Soc.* **1927**, 124).

4.4'-Dinitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 232; E I 119). *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Nitro-diphenyläther bei vorsichtiger Nitrierung von Diphenyläther mit Salpetersäure (D: 1,5) in siedendem Eisessig (LANGE, REED, *Am. Soc.* **48**, 1071). — F: 142—143° (DREW, *Soc.* **1926**, 229; D., THOMASON, *Soc.* **1927**, 123), 141—143° (LA., REED).

[β-Oxy-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-äther, Äthylenglykol-mono-[4-nitro-phenyläther] $C_8H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 119). *B.* Aus 4-Nitro-phenol-Natrium und Äthylenchlorhydrin in siedendem Isoamylalkohol (J. D. RIEDEL, D.R.P. 323298; *C.* **1920** IV, 437; *Frdl.* **13**, 1050). Durch Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-benzol und überschüssigem

Glykol mit Natriumcarbonat und Wasser auf 150—160° unter Druck (MATTER, D.R.P. 379881; *C.* **1924** I, 1103; *Frdl.* **14**, 391). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 96—97° (M.), 94—95° (RIEDEL). Auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillierbar (M.). Sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (M.).

Äthylenglykol-bis-[4-nitro-phenyläther] $C_{14}H_{12}O_6N_2$ = $[O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2-]_2$ (H 232). *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-phenol-Natrium mit Äthylenbromid und Glykol auf 150° (BAYER & Co., D.R.P. 404999; *C.* **1925** I, 1529; *Frdl.* **14**, 156).

β-Chlor-trimethylenglykol-bis-[4-nitro-phenyläther], β.β'-Bis-[4-nitro-phenoxy]-isopropylchlorid $C_{15}H_{13}O_6N_2Cl$ = $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2)_2CHCl$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol Glycerin-α.α'-bis-[4-nitro-phenyläther] (E I 6, 120) mit 4 Mol Phosphoroxychlorid in Pyridin auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis (BOYD, LADHAMS, *Soc.* **1928**, 221). — Prismen (aus Eisessig). F: 186°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

[4-Nitro-phenoxy]-aceton $C_9H_9O_4N$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (H 233). *B.* Aus 4-Nitro-phenol und Chloraceton in Natriumisoamylat-Lösung bei 170—190° (SPECKAN, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 99; *C.* **1922** III, 42). — Krystalle. F: 82°. Leicht löslich in Essigester, Aceton, Methanol, Isoamylalkohol und heißem Alkohol, schwer in Äther und Wasser. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol [4-Amino-phenoxy]-aceton. Liefert mit Phenylhydrazin in kaltem Alkohol oder in heißem Xylol das Phenylhydrazon (F: 155°), beim Erhitzen unter Druck auf 140—170° ohne Lösungsmittel oder in Xylol 4-Amino-phenol.

Oxim $C_9H_{10}O_4N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ (H 233). Gelbliche Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 105° (SPECKAN, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 102; *C.* **1922** III, 42).

Semicarbazon $C_{10}H_{12}O_4N_4$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 233). Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 225° (SPECKAN, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 101; *C.* **1922** III, 42). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol und in Wasser.

[4-Nitro-phenyl]-acetat $C_8H_7O_4N$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 233; E I 120). *B.* Aus 4-Nitro-phenol mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure (FERNÁNDEZ, TORRES, *An. Soc. españ.* **21**, 30; *C.* **1923** III, 1261). — F: 79—80° (F., T.); E: 76,5° (ARNALL, *Soc.* **125**, 814). Erstarrungspunkte von Gemischen mit [3-Nitro-phenyl]-acetat: A.

[4-Nitro-phenyl]-chloracetat $C_8H_6O_4NCl$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-phenol mit Chloracetylchlorid im Ölbad auf 135° (v. AUWERS, BAUM, LORENZ, *J. pr.* [2] **115**, 103). — Blättchen (aus Benzin). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Benzin. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100°.

Fumarsäure-bis-[4-nitro-phenylester], Bis-[4-nitro-phenyl]-fumarat $C_{16}H_{10}O_8N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Fumarsäuredichlorid und 4-Nitro-phenol (ANSCHÜTZ, *B.* **60**, 1322). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219—221° (Zers.).

Äthyl-[4-nitro-phenyl]-carbonat $C_9H_9O_5N$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 233). *B.* Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Äthyl-[4-carboxy-phenyl]-carbonat mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (KING, MURCH, *Soc.* **127**, 2649). — F: 67—68° (korr.).

Phenyl-[4-nitro-phenyl]-carbonat $C_{13}H_9O_5N$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von Phenyl-chlorformiat mit einer wäßr. Lösung von 4-Nitro-phenol-Kalium (HOEFLAKE, *R.* **40**, 517). — Krystalle (aus Benzol). F: 127°.

[2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-carbonat $C_{13}H_8O_7N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Entsteht neben anderen Nitro-derivaten bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,495) auf Diphenylcarbonat oder auf Phenyl-[2-nitro-phenyl]-carbonat bei ca. —8° (HOEFLAKE, *R.* **40**, 510, 513, 518). — Krystalle (aus Benzol). [2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-carbonat (I) schmilzt in Röhrchen aus Jenaer Glas bei 130,1°; in Röhrchen aus Alkali abgebenden Gläsern oder in Gegenwart geringer Mengen Natriumcarbonat beobachtet man infolge teilweiser Umlagerung in Bis-[2-nitro-phenyl]-carbonat und Bis-[4-nitro-phenyl]-carbonat niedrigere Schmelzpunkte (von 108,1° an) (H., *R.* **40**, 491, 508, 518); über das Gleichgewicht dieser Umlagerung vgl. H., *R.* **40**, 508. Thermische Analyse der binären Systeme mit Bis-[2-nitro-phenyl]-carbonat (Eutektikum, F: 94,7° bei 35,3% I) und mit Bis-[4-nitro-phenyl]-carbonat (Eutektikum, F: 107,7° bei 52,1% I) und des ternären Systems mit diesen Isomeren (Eutektikum, F: 91,0°): H., *R.* **40**, 493, 494, 511.

Bis-[4-nitro-phenyl]-carbonat $C_{13}H_8O_7N_2$ = $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CO$ (E I 120). *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben [2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-carbonat und Bis-[2-nitro-phenyl]-carbonat bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,495) auf Diphenylcarbonat bei

ca. —8° (HOEFLAKE, *R.* **40**, 510, 513, 516). — Nadeln mit ca. $^1/_3$ Mol Benzol (aus Benzol). Wird bei 110° benzolfrei; die benzolfreie Substanz existiert in 2 Modifikationen: Prismen, F: 142,2° und Nadeln, F: 140°; die höherschmelzende Form ist oberhalb 125,7°, die niedrigerschmelzende Form unterhalb 125° stabil (H., *R.* **40**, 495). Thermische Analyse der binären Systeme von Bis-[4-nitro-phenyl]-carbonat (I) mit Bis-[2-nitro-phenyl]-carbonat (Eutektikum, F: 95°,6 bei 34,4% I) und mit [2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-carbonat (Eutektikum, F: 107,7° bei 46,3% I) und des ternären Systems mit diesen Isomeren (Eutektikum, F: 91°): H., *R.* **40**, 493, 494, 511. Beim Schmelzen von Gemischen mit Bis-[2-nitro-phenyl]-carbonat in Gegenwart von Soda oder Alkali abgebendem Glas erfolgt teilweise Umwandlung in [2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-carbonat (H., *R.* **40**, 491); über das Gleichgewicht dieser Reaktion vgl. H., *R.* **40**, 508.

Carbamidsäure-[4-nitro-phenylester], [4-Nitro-phenyl]-carbamat, Nitrophenolurethan $C_7H_6O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. F: 161° (BAYER & Co., D. R. P. 318803; *C.* **1920** IV. 15; *Frdl.* **13**, 794). — Gibt mit Wasserstoff und kolloidem Palladium in wäßrig-alkoholischer Salzsäure Carbamidsäure-[4-amino-phenylester].

4-Nitro-phenoxyessigsäure, O-[4-Nitro-phenyl]-glykolsäure $C_8H_7O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 234; E I 120). *B.* Zur Bildung aus chloressigsaurem Natrium und 4-Nitro-phenol-Natrium vgl. a. MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1592. — F: 186° (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 298), 184° (M., S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (aus der elektrischen Leitfähigkeit): $1,50 \times 10^{-3}$ (B.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Beständig bei der Wasserdampfdestillation und beim Kochen mit mäßig starker Salzsäure; wird durch heiße verdünnte Natronlauge unter Bildung von 4-Nitro-phenol-Natrium gespalten (M., S.).

Methylester $C_9H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 234). *B.* Beim Lösen des Chlorids in Methanol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1593). — Nadeln (aus Methanol). F: 99°.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 234). *B.* Analog dem Methylester (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1593). Blättchen (aus Alkohol). F: 74—75°.

Chlorid $C_8H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$ (E I 120). *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-phenoxyessigsäure mit Thionylchlorid (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1593). — Prismen (aus Benzol). F: 83,5—84,4°. Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation.

Amid $C_8H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 234). *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak oder Ammoniumcarbonat (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1594). — Nadeln. F: 154° bis 155°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. — Wird durch siedende verdünnte Natronlauge rasch, durch siedendes Wasser langsam verseift.

α-[4-Nitro-phenoxy]-propionsäure, O-[4-Nitro-phenyl]-milchsäure $C_9H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der inakt. Form (H **6**, 234) durch Spaltung mit Chinidin in alkoh. Lösung (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] **33**, 461). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 89—90°. $[\alpha]_D^{18}$: +53,7° (absol. Alkohol; c = 0,8). Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Wasser.

b) Linksdrehende Form. *B.* Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Yohimbin in wäßrig-alkoholischer Lösung (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] **33**, 462). — Krystalle (aus Benzol-Petroläther). F: 89—90°. $[\alpha]_D^{18}$: —53,7° (absol. Alkohol; c = 0,8).

4-Nitro-phenoxymalonsäure $C_9H_7O_7N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 235). *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (H **6**, 235) mit starker Kalilauge (TELETOW, ANDRONIKOWA, Ж. **59**, 1203; *C.* **1928** I, 2927). — Spaltet bei 182° Kohlendioxyd ab unter Übergang in 4-Nitro-phenoxyessigsäure. Elektrische Leitfähigkeit des Dinatriumsalzes in wäßr. Lösung: T., A.

Bis-[4-nitro-phenoxy]-malonsäure $C_{15}H_{10}O_{10}N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CO_2H)_2$ (H 236). *B.* Aus dem Dimethylester durch Erwärmen mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (TELETOW, ANDRONIKOWA, Ж. **59**, 1201; *C.* **1928** I, 2927). — $Na_2C_{15}H_8O_{10}N_2$. Wird aus der wäßr. Lösung durch Zusatz von Alkohol gefällt. Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: T., A.

Dimethylester $C_{17}H_{14}O_{10}N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 236). Existiert nur in einer Modifikation; die früher als „B-Form" bezeichnete Substanz ist ein Gemisch mit Bis-[4-nitro-phenoxy]-essigsäuremethylester gewesen (TELETOW, ANDRONIKOWA, Ж. **59**, 1199; *C.* **1928** I, 2927).

Diäthylester $C_{19}H_{18}O_{10}N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 237). Existiert nur in einer Modifikation; die früher als „B-Form" bezeichnete Substanz ist ein Gemisch mit Bis-[4-nitro-phenoxy]-essigsäureäthylester gewesen (TELETOW, ANDRONIKOWA, Ж. **59**, 1199; *C.* **1928** I, 2927).

Schwefelsäure-mono-[4-nitro-phenylester], Mono-[4-nitro-phenyl]-sulfat, p-Nitro-phenylschwefelsäure $C_6H_5O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Umsetzung von 4-Nitro-phenol mit Schwefeltrioxyd und Pyridin in siedendem Benzol (BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* **1926**, 686) oder mit Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Pyridin in Chloroform (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* **161**, 497) oder in Gegenwart von Dimethylanilin in Schwefelkohlenstoff bei 35° (B., WOOD, *Soc.* **1929**, 143) und Behandlung der Reaktionsprodukte mit Kalilauge. — $KC_6H_4O_6NS$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und anderen indifferenten Mitteln (N., WA.; B., WOOD); löst sich in Wasser bei 17° zu 6% (B., WOOD). Wird durch sehr verd. Salzsäure bei 70° rasch, durch 10%ige Bariumhydroxyd-Lösung sowie Natriumacetat enthaltende verd. Essigsäure bei 100° langsam, durch wäßr. Ammoniak noch langsamer hydrolysiert (B., WOOD). Wird durch Takadiastase in Gegenwart von Calciumcarbonat bei 35—37° gespalten (N., WA.).

Methandisulfonsäure-bis-[4-nitro-phenylester], Bis-[4-nitro-phenyl]-methionat $C_{13}H_{10}O_{10}N_2S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2)_2CH_2$. *B.* Beim Eintragen von Methionsäurediphenylester in absol. Salpetersäure bei —10° (BACKER, *R.* **47**, 949). — Bräunliche Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 169°. — Beim Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten Benzol-Lösung im Rohr auf 150° entstehen 4-Nitro-phenol und Methionsäure-diamid. [M. ILBERG]

3-Fluor-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NF$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 3-Fluor-phenol mit rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt), zuletzt auf dem Wasserbad, läßt auf das Reaktionsprodukt ein Gemisch aus Salpetersäure (D: 1,5) und rauchender Schwefelsäure in der Kälte einwirken und destilliert schließlich mit Wasserdampf (HODGSON, NIXON, *Soc.* **1928**, 1880; vgl. H., MOORE, *Soc.* **127**, 1600). — Rote Nadeln (aus Petroläther). F: 39° (H., N.). — Gibt bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 3-Fluor-2.6-dinitro-phenol (H., N.; vgl. H., M., *Soc.* **127**, 1602; **1926**, 159). — Natriumsalz. Rotbraun. Sehr leicht löslich in Wasser (H., N.). — Silbersalz. Dunkelrotbraun. Leicht löslich in heißem Wasser unter allmählicher Zersetzung, leicht in wäßr. Ammoniak (H., N.).

3-Fluor-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NF = O_2N \cdot C_6H_3F \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 43,5° (HODGSON, NIXON, *Soc.* **1928**, 1881).

5-Fluor-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NF$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3-Fluor-4-nitro-phenol bei der Einw. von Natriumnitrat auf 3-Fluor-phenol in verd. Schwefelsäure unterhalb 25° (HODGSON, NIXON, *Soc.* **1928**, 1880; vgl. H., MOORE, *Soc.* **127**, 1600). — Gelbe Nadeln von nitrophenolartigem Geruch (aus Petroläther). F: 32° (H., N.). Mit Wasserdampf flüchtig (H., N.). — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure, zuletzt bei 80°, 5-Fluor-2.4-dinitro-phenol und 3-Fluor-2.4.6-trinitro-phenol; bei aufeinanderfolgender Einw. von rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt) unter Kühlung und einem Gemisch aus 90,5%iger Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure und anschließender Hydrolyse mit Wasserdampf erhält man 3-Fluor-2.6-dinitro-phenol (H., N.; vgl. H., M., *Soc.* **1926**, 158, 159). — Natriumsalz. Rote Nadeln (aus Wasser) (H., N.). — Silbersalz. Orangebraun. Leicht löslich in wäßr. Ammoniak (H., N.). Wird beim Aufbewahren dunkel. Zersetzt sich beim Kochen in wäßr. Lösung.

5-Fluor-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NF = O_2N \cdot C_6H_3F \cdot O \cdot CH_3$ (E I 122). F: 52° (HODGSON, NIXON, *Soc.* **1928**, 1880).

6-Fluor-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NF$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 6-Nitro-2-amino-anisol mit Piperidin in verd. Kalilauge bei 0° und Erwärmen des erhaltenen Diazopiperidids mit konz. Flußsäure auf dem Wasserbad (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1332). — Gelbliches Öl. Kp_1: 110° (H., I.). — Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure: H., I.; vgl. SCHIEMANN, MIAU, *B.* **66** [1933], 1182.

2-Fluor-4-nitro-anisol $C_7H_6O_3NF$, s. nebenstehende Formel. Die durch Nitrierung von 2-Fluor-anisol mit rauchender Salpetersäure und Acetanhydrid bei 0° oder durch Erwärmen von 4-Nitro-anisol-diazopiperidid-(2) mit konz. Flußsäure entstehende, von HOLMES, INGOLD (*Soc.* **1926**, 1330, 1331) als 2-Fluor-4-nitro-anisol aufgefaßte Verbindung ist nicht einheitlich gewesen (SCHIEMANN, MIAU, *B.* **66** [1933], 1180, 1183; vgl. HODGSON, NICHOLSON, *Soc.* **1940**, 811; ENGLISH, MEAD, NIEMANN, *Am. Soc.* **62** [1940], 351). — Reines, aus Alkohol umkrystallisiertes 2-Fluor-4-nitro-anisol schmilzt bei 104,6° (SCH., M.).

3-Fluor-4-nitro-phenol $C_6H_4O_3NF$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-Fluor-2-nitro-phenol beim Behandeln von 3-Fluor-phenol mit Natriumnitrat in verd. Schwefelsäure unterhalb 25° (HODGSON, NIXON, *Soc.* **1928**, 1880; vgl. H., MOORE, *Soc.* **127**, 1600). — Nadeln (aus Wasser oder Petroläther). F: 42° (H., N.). Mit Wasserdampf nicht flüchtig (H., N.). — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure, zuletzt bei 80°, 5-Fluor-2.4-dinitro-phenol und 3-Fluor-2.4.6-trinitro-phenol (H., N.; vgl. H., M., *Soc.* **1926**, 158). — Natriumsalz. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser) (H., N.). — $AgC_6H_3O_3NF$. Hellgelb. Sehr leicht löslich in wäßr. Ammoniak (H., N.). Zersetzt sich beim Kochen in wäßr. Lösung.

3-Fluor-4-nitro-anisol $C_7H_6O_3NF = O_2N \cdot C_6H_3F \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 56,5° (HODGSON, NIXON, *Soc.* **1928**, 1880).

3-Chlor-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 3-Chlor-phenol mit rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt), zuletzt auf dem Wasserbad, nitriert dann mit einem Gemisch aus Salpetersäure (D: 1,5) und rauchender Schwefelsäure und destilliert schließlich mit Wasserdampf (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 1600; vgl. H., BEARD, *Soc.* **127**, 498). — Charakteristisch riechende, farblose Nadeln mit $1H_2O$ (aus feuchtem Petroläther); F: 37,5—38°; wird beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure unter Gelbfärbung wasserfrei und schmilzt dann bei 45—47° (H., M., *Soc.* **1926**, 158; vgl. H., M., *Soc.* **127**, 1601). Die Lösung in Petroläther ist gelb (H., M., *Soc.* **127**, 1601). — Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure 3-Chlor-2.6-dinitro-phenol und 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol; bei aufeinanderfolgender Einw. von heißer rauchender Schwefelsäure und einem Gemisch aus Salpetersäure (D: 1,5) und rauchender Schwefelsäure und anschließender Destillation mit Wasserdampf erhält man 3-Chlor-2.4-dinitro-phenol und 3-Chlor-2.6-dinitro-phenol (H., M., *Soc.* **127**, 1602). — $AgC_6H_3O_3NCl$. Karminrot (H., M., *Soc.* **127**, 1601).

3-Chlor-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$ (H 238; E I 122). *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-2-nitro-phenol mit überschüssigem Dimethylsulfat in Sodalösung (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 1601). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 55° (H., M.). Mit Wasserdampf flüchtig (H., M.). — Liefert beim Erwärmen mit Eisenpulver in 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad 3-Chlor-2-amino-anisol (H., KERSHAW, *Soc.* **1928**, 191). Bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure entsteht hauptsächlich nicht näher beschriebenes 3.5-Dichlor-2-amino-anisol, das beim Ersatz der Aminogruppe durch Chlor nach SANDMEYER in 2.3.5-Trichlor-anisol übergeht (H., K., *Soc.* **1929**, 2917, 2919).

4-Chlor-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NCl$, s. nebenstehende Formel (H 238; E I 122). *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit überschüssiger Natronlauge (ELGERSMA, *R.* **48**, 766). Neben 2-Nitro-phenol beim Erhitzen von 2-Nitro-benzol-diazoniumtetrachlorjodid mit Wasser (CHATTAWAY, GARTON, PARKES, *Soc.* **125**, 1984). — Zur Darstellung durch Nitrierung von 4-Chlor-phenol vgl. TAKAGI, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, S. 16; *C.* **1926** I, 182. Technische Darstellung durch Erhitzen von 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit verd. Natronlauge: H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 4. Aufl. [Wien 1938], S. 66. — F: 86° (E.), 87° (CH., G., P.), 87—88° (LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1173). — $NaC_6H_3O_3NCl + H_2O$. Unlöslich in kalter gesättigter Sodalösung (TAK., TAN.).

4-Chlor-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$ (H 238; E I 122). Zur Bildung aus 4-Chlor-anisol und Salpetersäure vgl. KOHN, KRAMER, *M.* **49**, 147; INGOLD, SMITH, VASS, *Soc.* **1927**, 1248. Aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol (vgl. H 238) beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2654; vgl. BRAND, PABST, *J. pr.* [2] **120**, 205), beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge unter Druck auf 140° (TURSKI, PIOTROWSKI, WINAWER, *Przem. chem.* **11**, 368, 369; *C.* **1927** II, 809), beim Erhitzen mit Methanol in Gegenwart von Sodalösung auf 155—165° oder von trocknem Zinkhydroxyd auf 150—160° (MATTER, D.R.P. 386618; *C.* **1924** I, 2632; *Frdl.* **14**, 426) oder beim Kochen mit Kupferchlorid, Glycerin und Ätznatron in Methanol (Verein f. chem. u. metallurg. Produktion, D.R.P. 453429; *Frdl.* **16**, 408). — F: 97° (T., P., W.), 98° (B., P.). — Färbt sich im Sonnenlicht rötlich (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2657 Anm. 28). Liefert beim Kochen mit amalgamiertem Aluminium in 80%igem Alkohol 4-Chlor-2-amino-anisol und geringe Mengen einer roten Verbindung (wahrscheinlich 5.5'-Dichlor-2.2'-dimethoxy-azoxybenzol) (R., C.). Wird beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure nur teilweise zersetzt (R., C.).

4-Chlor-2-nitro-phenetol $C_8H_8O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 238). *B.* Aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (RAIFORD, COLBERT,

Am. Soc. **48**, 2654, 2657) oder beim Erhitzen mit Alkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat und etwas basischem Kupfercarbonat unter Druck auf 175—185° (MATTER, D.R.P. 386618; *C.* **1924** I, 2632; *Frdl.* **14**, 426). — F: 61° (R., C.), 61—62° (M.). — Liefert auch bei längerem Aufbewahren mit Brom in Eisessig in Gegenwart von wenig Jod bei 40° kein Bromderivat (R., C.).

[β.γ-Dibrom-propyl]-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-äther $C_9H_8O_3NClBr_2 = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf Allyl-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-äther in Chloroform (RAIFORD, BIROSEL, *Am. Soc.* **51**, 1778; vgl. R., COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2656). — Nadeln (aus Petroläther). F: 55° (R., B.).

Allyl-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-äther $C_9H_8O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-2-nitro-phenol-Silber mit Allyljodid in Äther, anfangs unter Kühlung (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2658). — Nadeln (aus Alkohol). F: 46° (R., C.). — Liefert bei längerem Aufbewahren mit überschüssigem Brom in Chloroform [β.γ-Dibrom-propyl]-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-äther (R., BIROSEL, *Am. Soc.* **51**, 1778; vgl. R., C.).

4-Chlor-2-nitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol beim Erhitzen mit wäßr. Kaliumphenolat-Lösung auf ca. 150° (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2661). — Citronengelbe Plättchen (aus Alkohol). F: 36—37°. Kp_{12}: 201°. — Gibt bei der Einw. von überschüssigem Brom in Gegenwart von Jod in Eisessig 4-Chlor-4'-brom-2-nitro-diphenyläther.

4.4'-Dichlor-2-nitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit 4-Chlor-phenol-Kalium in wäßr. Lösung auf ca. 150° (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2661; vgl. LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1173; GROVES, TU., SHARP, *Soc.* **1929**, 519; MCCOMBIE, MACMILLAN, SCARBOROUGH, *Soc.* **1931**, 534). Beim Erwärmen von 4.4'-Dichlor-diphenyläther mit etwas mehr als 1 Mol Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure + Eisessig auf dem Wasserbad (LE F., S., TU.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 79° (R., C.), 78° (McC., MACM., Sc.). — Liefert bei der Reduktion mit Eisenspänen in sehr verd. Essigsäure bei 100° 4.4'-Dichlor-2-amino-diphenyläther (GR., TU., SH., *Soc.* **1929**, 519). Liefert beim Erwärmen mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyläther (LE F., S., TU., *Soc.* **1927**, 1173).

2.4.4'-Trichlor-2'-nitro-diphenyläther $C_{12}H_6O_3NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.4'-Trichlor-diphenyläther beim Behandeln mit starker Salpetersäure und Eisessig (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 520). — Nadeln (aus Petroläther). F: 86—87°. — Liefert beim Erhitzen mit Piperidin 2.4-Dichlor-phenol und N-[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-piperidin.

4-Chlor-4'-brom-2-nitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_3NClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit 4-Brom-phenol-Kalium in wäßr. Lösung auf ca. 150° (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2661). Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf 4-Chlor-2-nitro-diphenyläther in Gegenwart von Jod in Eisessig (R., C.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94°.

4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyläther $C_{12}H_6O_5N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-diphenyläther oder 4.4'-Dichlor-2-nitro-diphenyläther beim Erwärmen mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) (LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1172). — Nadeln (aus Eisessig). F: 152°. — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Piperidin N-[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-piperidin und 4-Chlor-2-nitro-phenol.

5-Chlor-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NCl$, s. nebenstehende Formel (H 238). *B.* Entsteht neben 3-Chlor-4-nitro-phenol beim Behandeln von 3-Chlor-phenol mit Salpetersäure (D: 1,42) (DE KIEWIET, STEPHEN, *Soc.* **1931**, 84; vgl. UHLEMANN, *B.* **11** [1878], 1161) oder mit Natriumnitrat und verd. Schwefelsäure unterhalb 25° (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 1600) sowie beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine konzentrierte wäßrige Lösung von salpetersaurem 3-Chlor-anilin (v. AUWERS, DEINES, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 59; *C.* **1924** II, 2268; vgl. U., *B.* **11**, 1162). — Besitzt einen charakteristischen Geruch (H., M., *Soc.* **127**, 1601). F: 39° (v. AU., D.), 41° (H., M., *Soc.* **127**, 1600). Die von LAUBENHEIMER (*B.* **9** [1876], 769) und UHLEMANN (*B.* **11**, 1162) beobachteten Schmelzpunktsanomalien konnten nicht bestätigt werden (H., M., *Soc.* **127**, 1600). — Gibt bei der Bromierung 5-Chlor-4.6-dibrom-2-nitro-phenol (H., KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2918, 2923). Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure, zuletzt auf dem Wasserbad, 5-Chlor-2.4-dinitro-phenol und 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol (H., M., *Soc.* **127**, 1601). Bei aufein-

anderfolgender Einw. von rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt) unter Kühlung und einem Gemisch aus 90,5%iger Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure und anschließender Hydrolyse mit Wasserdampf erhält man 3-Chlor-2.6-dinitro-phenol (H., M., *Soc.* **1926**, 159).

5-Chlor-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot CH_3$ (H 239; E I 122). *B.* Beim Erwärmen von 5-Chlor-2-nitro-phenol mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Xylol (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1926**, 543). — F: 72° (Ho., MOORE, *Soc.* **1926**, 157). Mit Wasserdampf flüchtig (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 543). — Gibt beim Kochen mit Natriumdisulfid oder Natriumtrisulfid in verd. Alkohol 4.4'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-diphenyldisulfid (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 543; **1928**, 628). Beim Einleiten von Methylmercaptan in die alkoholisch-alkalische Lösung und anschließenden Kochen entsteht 4-Nitro-3-methoxy-thioanisol (Ho., HA., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 435 T; *C.* **1928** I, 330).

5-Chlor-2-nitro-phenetol $C_8H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 239). Zur Bildung aus 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol und Natriumäthylat-Lösung vgl. LOBANG, *R.* **47**, 187. — F: 63°.

5-Chlor-2-nitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-1-nitro-benzol beim Erwärmen mit einem Gemisch aus Kaliumphenolat, Phenol und wenig Wasser auf 100° (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **127**, 2011). Beim Kochen von 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol mit Kaliumphenolat in Alkohol (I. G. Farbenind., D. R. P. 506339; *Frdl.* **16**, 408). — Prismen (aus Alkohol oder Benzin). F: 85° (unkorr.) (R., T.; I. G. Farbenind.). — Liefert beim Kochen mit Eisenspänen in sehr verd. Essigsäure (I. G. Farbenind.) oder in Wasser unter Zusatz von wenig Eisen(III)-chlorid (R., T.) 5-Chlor-2-amino-diphenyläther. Gibt beim Kochen mit etwas mehr als 2 Mol Piperidin in Chloroform 6-Nitro-3-piperidino-diphenyläther, beim Erhitzen mit überschüssigem Piperidin 4-Nitro-1.3-dipiperidino-benzol (LE FÈVRE, SAUNDERS, T., *Soc.* **1927**, 1171).

5.4'-Dichlor-2-nitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol mit 4-Chlor-phenol-Natrium in Alkohol (I. G. Farbenind., D.R.P. 506339; *Frdl.* **16**, 408). — Krystalle (aus Ligroin). F: 80—81° (unkorr.).

2.5.5'-Trichlor-2'-nitro-diphenyläther $C_{12}H_6O_3NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol mit 2.5-Dichlor-phenol-Natrium in Alkohol (I. G. Farbenind., D.R.P. 506339; *Frdl.* **16**, 408). — Krystalle (aus Alkohol). F: 97—98° (unkorr.).

Cl Cl · O · NO_2 Cl

6-Chlor-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NCl$, s. nebenstehende Formel (H 239). *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von 2-Chlor-phenol vgl. TAKAGI, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517; S. 15; *C.* **1926** I, 182; INGOLD, SMITH, *Soc.* **1927**, 1692. — Natriumsalz. Löslich in kalter gesättigter Sodalösung (T., T.).

OH Cl · · NO_2

6-Chlor-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot CH_3$ (E I 122). *B.* Bei längerem Schütteln von 6-Chlor-2-nitro-phenol mit überschüssigem Dimethylsulfat in verd. Alkalilauge bei 40° (INGOLD, SMITH, *Soc.* **1927**, 1693). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 56°. Thermische Analyse des binären Systems mit 2-Chlor-4-nitro-anisol (Eutektikum bei 34,8° und 69,9 Gew.-% 6-Chlor-2-nitro-anisol): I., SM.

[5-Chlor-3-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_6O_4NCl$, Formel I. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 84° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2077).

I. $O\cdot CO\cdot CH_3$ Cl · · NO_2 II. $O\cdot CH_3$ Cl · · NO_2

6-Chlor-3-nitro-anisol $C_7H_6O_3NCl$, Formel II (H 240). *B.* Zur Bildung aus diazotiertem 5-Nitro-2-amino-anisol nach SANDMEYER vgl. HOLMES, INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1689. — F: 83°. — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natriumsulfid-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad, 4-Nitro-2-methoxy-thiophenol.

2-Chlor-4-nitro-phenol $C_6H_4O_3NCl$. s. nebenstehende Formel (H 240). *B.* In sehr geringer Menge beim Kochen von 3.4-Dichlor-1-nitro-benzol mit alkoh. Kalilauge (MCMASTER, MAGILL, *Am. Soc.* **50**, 3040). Zur Bildung durch Nitrierung von 2-Chlor-phenol vgl. TAKAGI, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, S. 15; *C.* **1926** I, 182. Entsteht als erstes Reaktionsprodukt beim Behandeln von 4-Nitro-phenol mit Natriumhypochlorit in verd. Salzsäure bei 15—20° (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 197). — Zur Darstellung aus 4-Nitro-phenol und Kaliumchlorat in salzsaurer Lösung nach KOLLREPP (*A.* **234** [1886], 3) vgl. CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* **45**, 2192. — F: 110° (CHR.; MCM., MA.).

OH · Cl NO_2

2-Chlor-4-nitro-anisol $C_7H_6O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot CH_3$ (H 240; E I 122). *B.* Zur Bildung aus 3.4-Dichlor-1-nitro-benzol und Natriummethylat-Lösung vgl. MCMASTER, MAGILL, *Am. Soc.* **50**, 3040. Beim Erhitzen von 3.4-Dichlor-1-nitro-benzol mit Methanol

in Gegenwart von Natriumcarbonat unter Druck auf 145—155° (MATTER, D.R.P. 386618; *C.* **1924** I, 2632; *Frdl.* **14**, 425). — F: 94° (McM., MAG.), 95° (MATTER). Mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig (MATTER). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aceton in der Wärme (McM., MAG.). Thermische Analyse des binären Systems mit 6-Chlor-2-nitro-anisol (Eutektikum bei 34,8° und 30,1 Gew.-% 2-Chlor-4-nitro-anisol): INGOLD, SMITH, *Soc.* **1927**, 1693.

3-Chlor-4-nitro-phenol $C_6H_4O_3NCl$, s. nebenstehende Formel (H 240). *B.* Beim Aufbewahren von 3-Chlor-4-nitroso-phenol (Syst. Nr. 671) mit Kaliumferricyanid in verd. Natronlauge (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 1600). Entsteht neben 5-Chlor-2-nitro-phenol beim Behandeln von 3-Chlor-phenol mit Salpetersäure (D: 1,42) (vgl. H 240) (DE KIEWIET, STEPHEN, *Soc.* **1931**, 84) oder mit Natriumnitrat und verd. Schwefelsäure unterhalb 25° (H., M., *Soc.* **127**, 1600) sowie beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine konzentrierte wäßrige Lösung von salpetersaurem 3-Chlor-anilin (v. AUWERS, DEINES, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 59; *C.* **1924** II, 2268). — Geruchlose, gelbliche bis farblose Nadeln (aus Wasser, verd. Salzsäure oder Benzol). F: 120° (DE K., ST.), 120—121° (v. AU., D.), 121—122° (H., M., *Soc.* **127**, 1600). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (v. AU., D.; H., M., *Soc.* **127**, 1600; DE K., ST.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Benzol (v. AU., D.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren mit rauchender Schwefelsäure (H., M., *Soc.* **127**, 1603). Liefert bei längerem Stehenlassen mit Salpeterschwefelsäure 5-Chlor-2.4-dinitro-phenol und 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol (H., M., *Soc.* **127**, 1601, 1603). — Natriumsalz. Orangefarben (H., M., *Soc.* **1926**, 157).

OH, Cl, NO_2

3-Chlor-4-nitro-anisol $C_7H_6O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Chlor-4-nitro-phenol mit Dimethylsulfat in Xylol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1926**, 543). — Nadeln. F: 56,5° (Ho., MOORE, *Soc.* **1926**, 157). Mit Wasserdampf flüchtig (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 543). — Bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure oder mit Zinn und verd. Salzsäure erhält man 3-Chlor-4-amino-anisol, während bei Anwendung von Zinn und konz. Salzsäure 3.5-Dichlor-4-amino-anisol entsteht (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 543; Ho., WIGNALL, *Soc.* **1927**, 2220). Gibt beim Kochen mit Natriumdisulfid oder Natriumtrisulfid in verd. Alkohol 6.6'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-diphenyldisulfid (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 543; **1928**, 628). Beim Einleiten von Methylmercaptan in die siedende alkoholisch-alkalische Lösung und anschließenden kurzen Kochen entsteht 6-Nitro-3-methoxy-thioanisol (Ho., HA., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 435 T; *C.* **1928** I, 330).

3.4-Dichlor-2-nitro-phenol $C_6H_3O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Dichlor-phenol durch aufeinanderfolgende Einw. von rauchender Schwefelsäure und einem Gemisch aus Salpetersäure (D: 1,5) und rauchender Schwefelsäure und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2922). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 76°.

OH, NO_2, Cl, Cl

3.4-Dichlor-2-nitro-anisol $C_7H_5O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$ (H 240). *B.* Beim Erwärmen von 3.4-Dichlor-2-nitro-phenol mit Dimethylsulfat in Xylol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2922). Neben 2.3.6-Trichlor-anisol beim Kochen von 2.3.6-Trichlor-1-nitro-benzol mit der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung (HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 76). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (HOD., K.), 128° (HOLL., VAN HAE.).

3.5-Dichlor-2-nitro-phenol $C_6H_3O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3.5-Dichlor-4-nitro-phenol beim Erwärmen von 3.5-Dichlor-phenol mit Natriumnitrat und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1927**, 2218; **1928**, 331). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 51°. Bildet anscheinend ein farbloses Hydrat, das beim Erhitzen oder beim Aufbewahren an der Luft leicht wasserfrei wird. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, ziemlich leicht in Wasser.

OH, NO_2, Cl, Cl

3.5-Dichlor-2-nitro-anisol $C_7H_5O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dichlor-2-nitro-phenol mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Xylol (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1927**, 2219). Beim Kochen von 2.4.6-Trichlor-1-nitro-benzol mit der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung (HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 79). — Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 72,5° (HOLL., VAN HAE.), 75° (HOD., W., *Soc.* **1927**, 2219). Mit Wasserdampf leichter flüchtig als 3.5-Dichlor-4-nitro-anisol (s. S. 231) (HOD., W., *Soc.* **1927**, 2219). — Liefert beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung 5-Chlor-2-nitro-resorcin-dimethyläther (HOD., W., *Soc.* **1928**, 331).

3.6-Dichlor-2-nitro-phenol $C_6H_3O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Dichlor-phenol analog 3.4-Dichlor-2-nitro-phenol (s. o.) (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2923). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 70°.

OH, Cl, NO_2, Cl

3.6-Dichlor-2-nitro-anisol $C_7H_5O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-nitro-phenol und Dimethylsulfat in 20%iger Natronlauge (Hodgson, Kershaw, *Soc.* **1929**, 2923). Beim Erwärmen von 3.6-Dichlor-1.2-dinitro-benzol mit der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung (Holleman, *R.* **39**, 456, 460). — Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 69° (Holl.), 70° (Hod., K.). Mit Wasserdampf flüchtig (Hod., K.).

4.5-Dichlor-2-nitro-anisol $C_7H_5O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel (H 241). Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 90° (Holleman, *R.* **39**, 461).

O·CH₃ / ·NO₂ / Cl· / Cl

4.5-Dichlor-2-nitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol mit Kaliumphenolat in wenig Wasser auf 100° (Groves, Turner, Sharp, *Soc.* **1929**, 523). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 69—70°.

4.5.4′-Trichlor-2-nitro-diphenyläther $C_{12}H_6O_3NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol mit 4-Chlor-phenol-Kalium in wenig Wasser auf 100° (Groves, Turner, Sharp, *Soc.* **1929**, 523). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 77°. — Liefert bei der Einw. von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) 4.5.4′-Trichlor-2.2′-dinitro-diphenyläther.

Cl / Cl· ·O· ·Cl / NO₂

2.4.4′.5′-Tetrachlor-2′-nitro-diphenyläther $C_{12}H_5O_3NCl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol mit 2.4-Dichlor-phenol-Kalium in wenig Wasser auf 100° (Groves, Turner, Sharp, *Soc.* **1929**, 523). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 125—126°. — Liefert bei der Reduktion mit Eisenspänen in sehr verd. Essigsäure bei 100° 4.5.2′.4′-Tetrachlor-2-amino-diphenyläther.

Cl / Cl· ·O· ·Cl / NO₂ Cl

4.5.4′-Trichlor-2.2′-dinitro-diphenyläther $C_{12}H_5O_5N_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) auf 4.5.4′-Trichlor-2-nitro-diphenyläther (Groves, Turner, Sharp, *Soc.* **1929**, 523). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132°. — Beim Kochen mit Piperidin entsteht N-[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-piperidin.

Cl / Cl· ·O· ·Cl / NO₂ NO₂

4.6-Dichlor-2-nitro-phenol $C_6H_3O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel (H 241; E I 122). *B.* Beim Belichten einer Lösung von Trichlornitromethan in Phenol (Piutti, Badolato, *R. A. L.* [5] **33 I**, 478). Bei der Einw. von Kupfernitrat und Acetylchlorid auf Phenol unter Kühlung (Menke, *R.* **44**, 146). Entsteht als erstes Reaktionsprodukt beim Behandeln von 2-Nitro-phenol mit Natriumhypochlorit in verd. Salzsäure bei 15—20° (Seyewetz, Chaix, *Bl.* [4] **41**, 198). Beim Kochen von 4.6-Dichlor-2-nitro-anisol mit 66%iger Bromwasserstoffsäure in Eisessig (Kohn, Kramer, *M.* **49**, 157). — F: 121° (M.), 124° (Kohn, Kr.).

OH / Cl· ·NO₂ / Cl

4.6-Dichlor-2-nitro-anisol $C_7H_5O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$ (H 241). *B.* Beim Kochen von 2.3.5-Trichlor-1-nitro-benzol mit der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung (Holleman, van Haeften, *R.* **40**, 78). Zur Bildung aus 3.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol und Natriummethylat-Lösung vgl. Ho., *R.* **39**, 456, 457.

5.6-Dichlor-2-nitro-anisol $C_7H_5O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.4-Trichlor-1-nitro-benzol mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung im Autoklaven auf 110° (Holleman, van Haeften, *R.* **40**, 74). Aus 3.4-Dichlor-1.2-dinitro-benzol beim Erwärmen mit der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung (Ho., *R.* **39**, 456, 461). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72,5° (Ho., van Hae.).

O·CH₃ / Cl· ·NO₂ / Cl·

2.4-Dichlor-3-nitro-phenol $C_6H_3O_3NCl_2$, Formel I. *B.* Beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in geschmolzenes 3-Nitro-phenol (Groves, Turner, Sharp, *Soc.* **1929**, 522). — Gelblichgrüne Nadeln (aus Petroläther). F: 85—87° (über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet).

I. OH / ·Cl / ·NO₂ / Cl   II. OH / Cl· / ·NO₂ / Cl

4.6-Dichlor-3-nitro-phenol $C_6H_3O_3NCl_2$, Formel II. *B.* Aus 4.4′.6′-Trichlor-2.3′-dinitro-diphenyläther, 4′.6′-Dichlor-2.4.3′-trinitro-diphenyläther oder 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[4.6-dichlor-3-nitro-phenylester] beim Erhitzen mit basischen Verbindungen wie Piperidin oder Anilin auf ca. 100° (Groves, Turner, Sharp, *Soc.* **1929**, 517, 518, 519, 520). — Nadeln (aus Wasser). F: 105—106°. — Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150—160° entstehen undefinierte Produkte (G., T., Sh., *Soc.* **1929**, 523). — Kaliumsalz. Schwer löslich.

4.4'.6'-Trichlor-2.3'-dinitro-diphenyläther $C_{12}H_5O_5N_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2.4.4'-Trichlor-diphenyläther mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 520). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 103—104°. — Gibt bei der Reduktion mit Eisen in sehr verd. Essigsäure bei 100° 4.4'.6'-Trichlor-2.3'-diamino-diphenyläther. Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) und rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) unterhalb 50° 4.4'.6'-Trichlor-2.5.3'-trinitro-diphenyläther. Beim Kochen mit Piperidin erhält man 4.6-Dichlor-3-nitro-phenol und N-[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-piperidin.

2.5-Dichlor-4-nitro-phenol $C_6H_3O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel (H 241). *B.* Aus 2.5-Dichlor-phenol beim Behandeln mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4) in Chloroform (FRIES, *A.* **454**, 247). — Nadeln (aus Benzin). F: 117°. — Liefert beim Kochen mit Natriumdisulfid in verd. Natronlauge 4.4'-Dichlor-6.6'-dinitro-3.3'-dioxy-diphenyldisulfid. — Natriumsalz. Gelbe Krystalle (aus Wasser).

2.5-Dichlor-4-nitro-anisol $C_7H_5O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.4.5-Trichlor-1-nitro-benzol (HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 77) oder von 2.5-Dichlor-1.4-dinitro-benzol (Ho., *R.* **39**, 456, 460) mit der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung. — Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 101°.

[2.5-Dichlor-4-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_5O_4NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 89° (FRIES, *A.* **454**, 247).

2.6-Dichlor-4-nitro-phenol $C_6H_3O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel (H 241; E I 122). *B.* Entsteht beim Behandeln von 4-Nitro-phenol mit Natriumhypochlorit in verd. Salzsäure bei 15—20° (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 197).

2.6-Dichlor-4-nitro-anisol $C_7H_5O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.4.5-Trichlor-1-nitro-benzol (HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 75) oder von 2.6-Dichlor-1.4-dinitro-benzol (Ho., *R.* **39**, 456, 458) mit der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung. — Nadeln (aus Alkohol). F: 98°.

3.5-Dichlor-4-nitro-phenol $C_6H_3O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel (E I 122). *B.* Neben 3.5-Dichlor-2-nitro-phenol beim Erwärmen von 3.5-Dichlor-phenol mit Natriumnitrat und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1927**, 2218; **1928**, 331). — F: 150°. Mit Wasserdampf nicht flüchtig.

3.5-Dichlor-4-nitro-anisol $C_7H_5O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dichlor-4-nitro-phenol mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Xylol (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1927**, 2219). — Nadeln (in Methanol). F: 70° (H., W., *Soc.* **1927**, 2219). Mit Wasserdampf schwerer flüchtig als 3.5-Dichlor-2-nitro-anisol (S. 229) (H., W., *Soc.* **1927**, 2219). — Liefert beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung 5-Chlor-4-nitro-resorcin-dimethyläther (H., W., *Soc.* **1928**, 331).

[3.5-Dichlor-4-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_5O_4NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dichlor-4-nitro-phenol mit Acetylchlorid in Eisessig (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1927**, 2218). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99°.

3.5.6-Trichlor-2-nitro-anisol $C_7H_4O_3NCl_3$, Formel III. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung auf 3.4.6-Trichlor-1.2-dinitro-benzol (HÜFFER, *R.* **40**, 466). — Nadeln (aus Alkohol). F: 55°.

4.5.6-Trichlor-2-nitro-anisol $C_7H_4O_3NCl_3$, Formel IV. *B.* Beim Behandeln von 3.4.5-Trichlor-1.2-dinitro-benzol mit der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung (HÜFFER, *R.* **40**, 461). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 83°.

III. IV. V. VI.

2.4.6-Trichlor-3-nitro-anisol $C_7H_4O_3NCl_3$, Formel V (H 242). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol mit 2 Mol Natriummethylat in Benzol + Methanol (VAN RIJN, *R.* **45**, 259).

2.3.6-Trichlor-4-nitro-phenol $C_6H_2O_3NCl_3$, Formel VI. Die H 242 als 2.3.5 oder 2.3.6-Trichlor-4-nitro-phenol beschriebene Verbindung ist auf Grund der Konstitution des Ausgangsmaterials (vgl. HOLLEMAN, *R.* **39**, 743; TIESSENS, *R.* **48**, 1066) als 2.3.6-Trichlor-4-nitro-phenol aufzufassen.

2.3.6-Trichlor-4-nitro-anisol $C_7H_4O_3NCl_3 = O_2N\cdot C_6HCl_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5-Trichlor-1.4-dinitro-benzol bei der Einw. der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung (HÜFFER, *R.* **40**, 467). — Nadeln (aus Alkohol). F: 67,5°.

2.3.6-Trichlor-4-nitro-phenetol $C_8H_6O_3NCl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Die H 243 als 2.3.5 oder 2.3.6-Trichlor-4-nitro-phenetol beschriebene Verbindung ist auf Grund der Konstitution des Ausgangsmaterials als 2.3.6-Trichlor-4-nitro-phenetol aufzufassen.

2.4.5.6-Tetrachlor-3-nitro-phenol $C_6HO_3NCl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.5.6-Tetrachlor-3-nitro-anisol mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Eisessig (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 234). — Nadeln (aus Benzol). F: 122°.

2.4.5.6-Tetrachlor-3-nitro-anisol $C_7H_3O_3NCl_4 = O_2N \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 2.3.4.6-Tetrachlor-anisol in rauchende Salpetersäure (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 234). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58°.

2.3.5.6-Tetrachlor-4-nitro-anisol $C_7H_3O_3NCl_4$, Formel I. *B.* Beim Erwärmen von 2.3.5.6-Tetrachlor-1.4-dinitro-benzol mit der berechneten Menge 0,1 n-Natrium-methylat-Lösung auf dem Wasserbad (BERCKMANS, HOLLEMAN, *R.* **44**, 858). — Nadeln. F: 105—106°.

3-Brom-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr$, Formel II. *B.* Aus 3-Brom-phenol analog 3-Chlor-2-nitro-phenol (S. 226) (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 157). — Bildet ein farbloses Hydrat vom Schmelzpunkt 35°, das beim Aufbewahren an trockner Luft unter Gelbfärbung wasserfrei wird und nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 65—67° schmilzt (H., M.). Besitzt einen charakteristischen Geruch (H., M.). — Gibt beim Behandeln mit Brom in Alkohol unterhalb 25° oder mit alkal. Hypobromit-Lösung bei 50° 3.4.6-Tribrom-2-nitro-phenol (H., WALKER, NIXON, *Soc.* **1933**, 1055). Bromierung in Eisessig bei 50° führt unter Atomverschiebung zu 4.5.6-Tribrom-2-nitro-phenol (H., N., *Soc.* **1929**, 2424; H., W., N.). Liefert mit Salpeterschwefelsäure 3-Brom-2.6-dinitro-phenol und 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenol; bei aufeinanderfolgender Einw. von heißer rauchender Schwefelsäure und einem Gemisch aus Salpetersäure (D: 1,5) und rauchender Schwefelsäure und anschließender Destillation mit Wasserdampf entstehen 3-Brom-2.4-dinitro-phenol und 3-Brom-2.6-dinitro-phenol (H., M.). — Natriumsalz. Rote Nadeln (H., M.).

3-Brom-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73° (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 158).

4-Brom-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr$, s. nebenstehende Formel (H 243; E I 123). *B.* Bei der Einw. von verd. Natronlauge oder Sodalösung auf 6-Fluor-3-brom-1-nitro-benzol (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belg.* [5] **12**, 810; *C.* **1927** I, 884). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine wäßr. Lösung von 4-Brom-anilin-hydrochlorid unter Kühlung und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad (VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433; RINKES, *R.* **46**, 507). — F: 88° (VAN H.), 89° (V., KR.), 92° (KOHN, KARLIN, *M.* **48**, 614). — Liefert beim Behandeln mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure in Gegenwart von Eisessig Pikrinsäure (KING, *Soc.* **119**, 2115).

4-Brom-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$ (H 243). *B.* Durch Einw. von Natriummethylat-Lösung auf 6-Fluor-3-brom-1-nitro-benzol (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belg.* [5] **12**, 810; *C.* **1927** I, 884). Beim Kochen von 2.5-Dibrom-1-nitro-benzol mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2654). Aus 2-Nitro-anisol und Brom (KOHN, KARLIN, *M.* **48**, 616). — F: 86° (KOHN, K.), 87—88° (VAN H.). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in alkalischer oder Natriumacetat enthaltender Lösung 5.5′-Dibrom-2.2′-dimethoxy-azoxybenzol und 5.5′-Dibrom-2.2′-dimethoxy-azobenzol (R., BREN, *Am. Soc.* **51**, 2540). Gibt bei der Einw. von Natrium und Methylalkohol 5.5′-Dibrom-2.2′-dimethoxy-azoxybenzol; dieses erhält man auch beim Behandeln mit Natriumamalgam in kalter methylalkoholischer Lösung, während bei 70° 5.5′-Dibrom-2.2′-dimethoxy-azobenzol entsteht (R., B.). Die Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-methylalkoholischer Alkalilauge führt je nach den Reaktionsbedingungen zu 5.5′-Dibrom-2.2′-dimethoxy-azoxybenzol, 5.5′-Dibrom-2.2′-dimethoxy-azobenzol oder geringen Mengen 5.5′-Dibrom-2.2′-dimethoxy-hydrazobenzol (R., B.). Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 4-Brom-2.6-dinitro-anisol (KOHN, K.).

4-Brom-2-nitro-phenetol $C_8H_8O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 243). *B.* Beim Kochen von 2.5-Dibrom-1-nitro-benzol mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2654). — Liefert bei längerem Kochen mit überschüssigem Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Alkalilauge geringe Mengen 5.5′-Dibrom-2.2′-diäthoxy-hydrazobenzol (R., BREN, *Am. Soc.* **51**, 2540).

4'-Chlor-4-brom-2-nitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_3NClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dibrom-1-nitro-benzol mit 4-Chlor-phenol-Kalium in wäßr. Lösung auf ca. 150° (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2661). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 100,5°.

4.4'-Dibrom-2-nitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_3NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dibrom-1-nitro-benzol mit 4-Brom-phenol-Kalium in wäßr. Lösung auf ca. 150° (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2661). Aus 4.4'-Dibrom-diphenyläther beim Erwärmen mit etwas mehr als 1 Mol Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure + Eisessig auf 100° (LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1172). — Gelbe Körner (aus Alkohol + Eisessig). F: 94,5° (R., C.).

4.4'-Dibrom-2.2'-dinitro-diphenyläther $C_{12}H_6O_5N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4.4'-Dibrom-diphenyläther mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) auf 100° (LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1172). — Nadeln (aus Eisessig). F: 167°.

5-Brom-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr$, s. nebenstehende Formel (H 243). *B.* Entsteht neben 3-Brom-4-nitro-phenol beim Behandeln von 3-Brom-phenol mit Natriumnitrat und verd. Schwefelsäure unterhalb 25° (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 157; vgl. H., M., *Soc.* **127**, 1600) sowie beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine konzentrierte wäßrige Lösung von salpetersaurem 3-Brom-anilin (v. AUWERS, DEINES, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 62; *C.* **1924** II, 2268). — F: 41,5—42,5° (v. AU., D.), 42° (H., M., *Soc.* **1926**, 157). Besitzt einen charakteristischen Geruch (H., M., *Soc.* **1926**, 157). Löslich in heißem Wasser (v. AU., D.). — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure, zuletzt bei 80° 5-Brom-2.4-dinitro-phenol und 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenol; bei aufeinanderfolgender Einw. von rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt) unter Kühlung und einem Gemisch aus 90,5%iger Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure und anschließender Hydrolyse mit Wasserdampf entsteht 3-Brom-2.6-dinitro-phenol (H., M., *Soc.* **1926**, 158, 159).

5-Brom-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. Tafeln. F: 85,5° (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 157).

6-Brom-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr$, s. nebenstehende Formel (H 244; E I 123). Zur Bildung durch Nitrierung von 2-Brom-phenol vgl. INGOLD, SMITH, *Soc.* **1927**, 1694. — F: 65°.

6-Brom-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$ (H 244). F: 66° (INGOLD, SMITH, *Soc.* **1927**, 1694). Thermische Analyse des binären Systems mit 2-Brom-4-nitro-anisol (Eutektikum bei 45,5° und 71 Gew.-% 6-Brom-2-nitro-anisol): I., SM.

5-Brom-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr$, s. nebenstehende Formel (H 244). *B.* Durch Erhitzen von 5-Brom-3-nitro-anisol mit konz. Schwefelsäure (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2077).

5-Brom-3-nitro-anisol $C_7H_6O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$ (H 244). *B.* Neben sehr geringen Mengen 3.5-Dibrom-anisol beim Diazotieren von 3.5-Dibrom-2-amino-anisol mit Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ und Salpetersäure (D: 1,48) unter Kühlung und nachfolgenden Verkochen mit Alkohol in Gegenwart von Kupfersulfat (ELION, JANSSEN, *R.* **44**, 194). — Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 86°. Mit Wasserdampf flüchtig.

[5-Brom-3-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_6O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 99° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2077).

6-Brom-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr$, s. nebenstehende Formel (H 244). *B.* Aus diazotiertem 5-Nitro-2-amino-phenol nach SANDMEYER (FRIES, SAFTIEN, *B.* **59**, 1253). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 124°. — Liefert beim Behandeln mit Eisen(II)-sulfat in wäßrig-ammoniakalischer Lösung 6-Brom-3-amino-phenol.

2-Brom-4-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr$, Formel I (H 244; E I 123). Beim Aufbewahren von 2-Brom-4-nitroso-phenol (Syst. Nr. 671) mit Kaliumferricyanid in verd. Natronlauge (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 2262). — F: 112°.

2-Brom-4-nitro-anisol $C_7H_6O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$ (H 244). *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-anisol mit Brom (KOHN, KARLIN, *M.* **48**, 618), auch in Gegenwart von wenig Pyridin (BURNS, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **1928**, 2934). — F: 107° (KOHN, K.), 108° (B., McC., Sc.). Thermische Analyse des binären Systems mit 6-Brom-2-nitro-anisol (Eutektikum bei 45,5° und 29 Gew.-% 2-Brom-4-nitro-anisol): INGOLD, SMITH, *Soc.* **1927**, 1694.

3-Brom-4-nitro-phenol $C_6H_4O_3NBr$, Formel II auf S. 233. *B.* Aus 3-Brom-4-nitroso-phenol (F: 139° [Zers.]) (Syst. Nr. 671) oder 2-Brom-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) (F: 196°) beim Aufbewahren mit Kaliumferricyanid in verd. Natronlauge (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 2262; vgl. H., KERSHAW, *Soc.* **1930**, 967). Bildung aus 3-Brom-phenol und 3-Brom-anilin s. im Artikel 5-Brom-2-nitro-phenol, S. 233. — Geruchlose gelbliche Nadeln (aus Benzol oder Petroläther). F: 129—130° (v. AUWERS, DEINES, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 62; *C.* **1924** II, 2268), 131° (H., M., *Soc.* **127**, 2262; **1926**, 157). Mit Wasserdampf nicht flüchtig (v. AU., D.; H., M., *Soc.* **1926**, 157). Leicht löslich (v. AU., D.). — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure, zuletzt bei 80° 5-Brom-2.4-dinitro-phenol und 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenol (H., M., *Soc.* **1926**, 158). — Natriumsalz. Bernsteinfarbene Nadeln (H., M., *Soc.* **1926**, 157).

3-Brom-4-nitro-anisol $C_7H_6O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln. F: 45° (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 157).

6-Chlor-4-brom-2-nitro-phenol $C_6H_3O_3NClBr$, Formel III (H 245). Zur Darstellung durch Nitrierung von 2-Chlor-4-brom-phenol vgl. KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 196. — F: 115°.

III. (OH; Cl; NO_2; Br) IV. (OH; Br; NO_2; Cl) V. (OH; Cl; Cl; Br; NO_2; Cl)

4-Chlor-6-brom-2-nitro-phenol $C_6H_3O_3NClBr$, Formel IV (H 245). *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-benzyl-äther in Gegenwart von Jod (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2659). — F: 123—124°.

2.4.6-Trichlor-5-brom-3-nitro-phenol $C_6HO_3NCl_3Br$, Formel V. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Trichlor-5-brom-3-nitro-anisol mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 253). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 131°.

2.4.6-Trichlor-5-brom-3-nitro-anisol $C_7H_3O_3NCl_3Br = O_2N \cdot C_6Cl_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-3-brom-anisol beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 353). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74°.

4.6-Dibrom-2-nitro-phenol $C_6H_3O_3NBr_2$, s. nebenstehende Formel (H 246; E I 123). *B.* Aus 2-Nitro-phenol und unterbromiger Säure in sehr verd. Alkohol (BIILMANN, RIMBERT, *Bl.* [4] **33**, 1474, 1476). Bei der Oxydation von 2.6-Dibrom-4-nitro-3-oxy-toluol mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (HENRY, SHARP, *Soc.* **125**, 1057). Bei der Einw. der berechneten Menge Brom auf 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 309), auf 6-Brom-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) in sehr verd. Essigsäure bei 15° (SAKELLARIOS, *B.* **55**, 2847, 2850) oder auf 6-Nitro-phenol-disulfonsäure-(2.4) in Wasser (KING, *Soc.* **119**, 2117). — Zur Krystallform vgl. HLAWATSCH bei KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 219. F: 117,5° (KING; SA.), 117—118° (B., R., *Bl.* [4] **33**, 1475), 118,5° (KOHN, PF.), 120—121° (H., SH., *Soc.* **125**, 1057).

(OH; Br; NO_2; Br)

5.6-Dibrom-3-nitro-phenol $C_6H_3O_3NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 2-Brom-5-nitro-3-amino-phenol mit konz. Kaliumbromid-Lösung und Kupferpulver (HELLER, *B.* **56**, 1873). — Nadeln (aus Benzol). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Chloroform und Petroläther. — Natriumsalz. Goldgelbe Blättchen.

(OH; Br; Br; NO_2)

5.6-Dibrom-3-nitro-anisol $C_7H_5O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 2-Brom-5-nitro-3-amino-anisol, analog der vorangehenden Verbindung (HELLER, *B.* **56**, 1874). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Essigester.

2.6-Dibrom-4-nitro-phenol $C_6H_3O_3NBr_2$, s. nebenstehende Formel (H 247; E I 123). *B.* Aus 4-Nitro-phenol und unterbromiger Säure in wäßr. Lösung (BIILMANN, RIMBERT, *Bl.* [4] **33**, 1474, 1476). Bei der Einw. von Bromwasser auf 3-Brom-5-nitro-salicylsäure in siedendem Wasser (DEY, ROW, *Soc.* **123**, 3377, 3381). Zur Bildung durch Bromierung von 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) vgl. DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 310; ELGERSMA, *R.* **48**, 762. — Zur Darstellung aus 4-Nitro-phenol und Brom in Eisessig nach MÖHLAU, UHLMANN (*A.* **289** [1896], 94) vgl. HARTMAN, DICKEY, *Org. Synth.* **15** [1935], 6. — Krystalle (aus Eisessig oder Ligroin). F: 141° (DA., BH.), 142,8° (BI., RI.), 143° (DEY, ROW), 145—146° (EL.).

(OH; Br; Br; NO_2)

2.6-Dibrom-4-nitro-anisol $C_7H_5O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$ (H 247). *B.* Beim Behandeln von 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol-Natrium mit Dimethylsulfat (HALL, GIBBS, *J. Washington Acad.* **17**, 440; *C.* **1928** I, 35). — Krystalle (aus Chloroform). F: 123,7° (unkorr.). Sublimiert sehr langsam bei 95°.

5-Chlor-4.6-dibrom-2-nitro-phenol $C_6H_2O_3NClBr_2$, Formel I. *B.* Durch Nitrierung von 3-Chlor-2.4-dibrom-phenol (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2918, 2923). Aus 5-Chlor-2-nitro-phenol durch Bromierung (H., K.).

4-Chlor-2.6-dibrom-3-nitro-anisol $C_7H_4O_3NClBr_2$. Formel II. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dibrom-anisol und rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58°.

I. OH; Br, NO_2; Cl; Br
II. $O\cdot CH_3$; Br, Br; NO_2; Cl
III. $O\cdot CH_3$; Cl, Br; NO_2; Br
IV. $O\cdot CH_3$; Br, Cl; NO_2; Br
V. OH; Cl, NO_2; Br, Br; Cl

6-Chlor-2.4-dibrom-3-nitro-anisol oder 2-Chlor-4.6-dibrom-3-nitro-anisol $C_7H_4O_3NClBr_2$, Formel III oder IV. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dibrom-anisol und rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 356). — Prismen (aus Alkohol). F: 73°.

4.6-Dichlor-3.5-dibrom-2-nitro-phenol $C_6HO_3NCl_2Br_2$, Formel V. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dichlor-3.5-dibrom-2-nitro-anisol mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Eisessig (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 221). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 141° (korr.).

4.6-Dichlor-3.5-dibrom-2-nitro-anisol $C_7H_3O_3NCl_2Br_2 = O_2N\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-3.5-dibrom-anisol und rauchender Salpetersäure in der Kälte (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 220). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 86° (korr.).

2.6-Dichlor-4.5-dibrom-3-nitro-phenol $C_6HO_3NCl_2Br_2$, Formel VI. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dichlor-4.5-dibrom-3-nitro-anisol mit 66%iger Bromwasserstoffsäure in Eisessig (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 588). — Tafeln (aus verd. Essigsäure). F: 156—158°.

2.6-Dichlor-4.5-dibrom-3-nitro-anisol $C_7H_3O_3NCl_2Br_2 = O_2N\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-3.4-dibrom-anisol und rauchender Salpetersäure, neben anderen Produkten (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 588). — Krystallkörner (aus Alkohol). F: 85,5°.

4.6-Dichlor-2.5-dibrom-3-nitro-phenol oder 2.4-Dichlor-5.6-dibrom-3-nitro-phenol $C_6HO_3NCl_2Br_2$, Formel VII oder VIII. *B.* Aus dem entsprechenden Methyläther beim Kochen mit 66%iger Bromwasserstoffsäure in Eisessig (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 593). — Krystallkörner (aus verd. Essigsäure). F: 134—135°.

VI. OH; Cl, Cl; Br, NO_2; Br
VII. OH; Cl, Br; Br, NO_2; Cl
VIII. OH; Br, Cl; Br, NO_2; Cl
IX. OH; Cl, Cl; Br, Br; NO_2
X. OH; Br, NO_2; Br; Br

Methyläther $C_7H_3O_3NCl_2Br_2 = O_2N\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-2.3 (oder 2.5)-dibrom-anisol und rauchender Salpetersäure, neben anderen Produkten (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 593). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99—100°.

2.6-Dichlor-3.5-dibrom-4-nitro-phenol $C_6HO_3NCl_2Br_2$, Formel IX. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dichlor-3.5-dibrom-4-nitro-anisol mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Eisessig (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 227). — Prismen (aus Ligroin). F: 179,5° (korr.).

2.6-Dichlor-3.5-dibrom-4-nitro-anisol $C_7H_3O_3NCl_2Br_2 = O_2N\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-3.5-dibrom-anisol und rauchender Salpetersäure in der Kälte (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 226). — Prismen (aus Alkohol). F: 131° (korr.).

3.4.6-Tribrom-2-nitro-phenol $C_6H_2O_3NBr_3$, Formel X. *B.* Beim Erhitzen von 3.4.6-Tribrom-2-nitro-anisol mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Eisessig (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 224). Beim Behandeln von 3-Brom-2-nitro-phenol mit Brom in Alkohol unterhalb 25° oder mit alkal. Hypobromit-Lösung bei 50° (HODGSON, WALKER, NIXON, *Soc.* **1933**, 1055). — Gelbliche Tafeln (aus 90%iger Ameisensäure). F: 127° (H., W., N.). — Kaliumsalz. Rot (KOHN, PF.).

3.4.6-Tribrom-2-nitro-anisol $C_7H_4O_3NBr_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Tribrom-anisol und rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 223, 228). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 71°.

4.5.6-Tribrom-2-nitro-phenol $C_6H_2O_3NBr_3$, s. nebenstehende Formel (H 248). *B.* Beim Kochen von 4.5.6-Tribrom-2-nitro-anisol mit 66%iger Bromwasserstoffsäure in Eisessig (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 580). Beim Erwärmen von 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol mit Kaliumnitrit in Eisessig (KOHN, S., *M.* **46**, 579). Bei der Einw. von Brom auf 3-Brom-2-nitro-phenol in Eisessig bei 50° (HODGSON, NIXON, *Soc.* **1929**, 2424; H., WALKER, N., *Soc.* **1933**, 1056). — F: 121° (KOHN, S.), 123° (H., W., N.).

OH; Br, NO_2; Br; Br

4.5.6-Tribrom-2-nitro-anisol $C_7H_4O_3NBr_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CH_3$ (H 248). *B.* Aus 2.3.4-Tribrom-anisol und kalter rauchender Salpetersäure (KOHN, STRASSMANN, *M.* **45**, 603; KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 580). — F: 109° (KOHN, SU.).

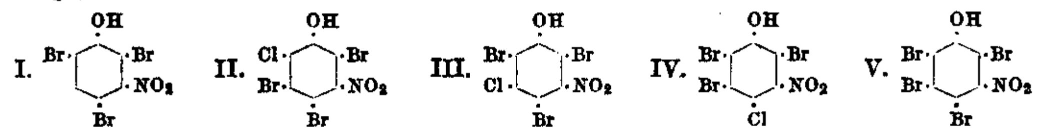
2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenol $C_6H_2O_3NBr_3$, Formel I (H 248; E I 124). *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anisol mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Eisessig (KOHN, SEGEL, *M.* **56**, 669). Beim Erwärmen von 3-Nitro-phenol mit rauchender Schwefelsäure auf 50—60°, Verdünnen mit Wasser und Behandeln der Lösung mit Brom (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 310). — F: 86° (D., BH.), 86—88° (KOHN, S.).

2.4.6-Tribrom-3-nitro-anisol $C_7H_4O_3NBr_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-anisol und rauchender Salpetersäure (KOHN, SEGEL, *M.* **46**, 669). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80—82°.

6-Chlor-2.4.5-tribrom-3-nitro-phenol $C_6HO_3NClBr_3$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-2.4.5-tribrom-3-nitro-anisol mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Eisessig (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 227). — Blätter (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 156°.

6-Chlor-2.4.5-tribrom-3-nitro-anisol $C_7H_3O_3NClBr_3 = O_2N\cdot C_6ClBr_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2.4.5-tribrom-anisol und rauchender Salpetersäure in der Kälte (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 226). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°.

5-Chlor-2.4.6-tribrom-3-nitro-phenol $C_6HO_3NClBr_3$, Formel III (H 248). *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-2.4.6-tribrom-3-nitro-anisol mit 66%iger Bromwasserstoffsäure in Eisessig (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 364). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 146,5° (korr.).



5-Chlor-2.4.6-tribrom-3-nitro-anisol $C_7H_3O_3NClBr_3 = O_2N\cdot C_6ClBr_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-2.4.6-tribrom-anisol und rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 363). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (korr.).

4-Chlor-2.5.6-tribrom-3-nitro-phenol $C_6HO_3NClBr_3$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-2.5.6-tribrom-3-nitro-anisol mit 66%iger Bromwasserstoffsäure in Eisessig (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 111). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 141—142° (korr.). — Kaliumsalz. Gelb. Schwer löslich in Wasser.

4-Chlor-2.5.6-tribrom-3-nitro-anisol $C_7H_3O_3NClBr_3 = O_2N\cdot C_6ClBr_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2.3.6-tribrom-anisol und rauchender Salpetersäure (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 111). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 120—121° (korr.).

2.4.5.6-Tetrabrom-3-nitro-phenol $C_6HO_3NBr_4$, Formel V (H 248). *B.* Beim Kochen von 2.4.5.6-Tetrabrom-3-nitro-anisol mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Eisessig (KOHN, STRASSMANN, *M.* **45**, 600). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 162°.

2.4.5.6-Tetrabrom-3-nitro-anisol $C_7H_3O_3NBr_4 = O_2N\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrabrom-anisol und rauchender Salpetersäure unter Kühlung (KOHN, STRASSMANN, *M.* **45**, 600). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122°.

3-Jod-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 3-Jod-phenol mit rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt), zuletzt bei 70—80°, nitriert dann mit einem Gemisch aus Salpetersäure (D: 1,5) und konz. Schwefelsäure bei einer 30° nicht überschreitenden Temperatur und destilliert schließlich mit Wasserdampf (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1927**, 633). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser oder Petroläther). F: 73,5° (H., M., *Soc.* **1927**, 633). — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure 3-Jod-2.6-dinitro-phenol und andere Produkte (H., M., *Soc.* **1927**, 634; vgl. H., M., *Soc.* **127**, 1602; **1926**, 159). — Ammoniumsalz. Rote, leicht hydrolysierbare Tafeln (H., M., *Soc.* **1927**, 633). — Natriumsalz. Orangefarbene Nadeln (H., M., *Soc.* **1927**, 633). — Silbersalz. Dunkel orangebraun. Zersetzlich (H., M., *Soc.* **1927**, 633).

3-Jod-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NI = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Jod-2-nitro-phenol mit Dimethylsulfat in Sodalösung (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1927**, 633). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 82—83°.

[3-Jod-2-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_6O_4NI = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Würfel (aus verd. Essigsäure). F: 102,5° (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1927**, 634).

4-Jod-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI$, s. nebenstehende Formel (H 248). *B.* Aus 4-Jod-phenol und rauchender Salpetersäure in Eisessig (HODGSON, *Soc.* **1927**, 1141; K. C. ROBERTS, DE WORMS, CLARK, *Soc.* **1935**, 199). Zur Bildung aus 2-Nitro-phenol, 1 Mol Jod und 0,5 Mol gelbem Quecksilberoxyd (H 248 irrtümlich 1 Mol angegeben) in Eisessig nach HÜBNER, BUSCH (*B.* **7** [1874], 462) vgl. HODGSON, *Soc.* **1927**, 1142, 1143. Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 2-Nitro-phenol-Kalium mit dem Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäure-chloramids und Kaliumjodid in Wasser auf 60° (E. ROBERTS, *Soc.* **123**, 2710). Neben überwiegenden Mengen 6-Fluor-3-jod-1-nitro-benzol beim Diazotieren von 4-Fluor-3-nitro-anilin in schwefelsaurer Lösung und Umsetzen der Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumjodid (VAN HOVE), *Bl. Acad. Belg.* [5] **12**, 828; *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 375, 376; *C.* **1927** I, 886). Beim Kochen von 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure mit Kaliumjodid und verd. Schwefelsäure (KEIMATSU, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 507, S. 1; *C.* **1924** II, 1179). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 78,5° bis 79° (VAN HOVE), 80—81° (E. RO., *Soc.* **123**, 2711; K.; HOD., *Soc.* **1927**, 1141). — Liefert beim Nitrieren 4-Jod-2.6-dinitro-phenol; bei energischerer Nitrierung entsteht Pikrinsäure (HODGSON). — Ammoniumsalz. Rote zersetzliche Nadeln (E. RO.). — Natriumsalz. Rote Nadeln. Explodiert beim Erhitzen (E. RO.). — Kaliumsalz. Rote Prismen. Explodiert beim Erhitzen (E. RO.).

OH, NO_2, I

4-Jod-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NI = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot CH_3$ (H 249; E I 124). *B.* Durch Einw. von Natriummethylat-Lösung auf 6-Fluor-3-jod-1-nitro-benzol (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belg.* [5] **12**, 829; *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 376; *C.* **1927** I, 886). — F: 97°.

4-Jod-2-nitro-phenetol $C_8H_8O_3NI = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Diazotieren von 2-Nitro-4-amino-phenetol in schwefelsaurer Lösung und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumjodid, zuletzt auf dem Wasserbad (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **123**, 2050). — Orangerote Krystalle (aus Petroläther). F: 80°. — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 185—220° 3.3'-Dinitro-4.4'-diäthoxy-diphenyl.

5-Jod-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben überwiegenden Mengen 3-Jod-4-nitro-phenol beim Eintragen von 3-Jod-phenol, gelöst in wenig Alkohol, in eine Lösung von Natriumnitrat in verd. Schwefelsäure bei 15° (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1927**, 632). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 96° (H., M., *Soc.* **1927**, 632). Mit Wasserdampf flüchtig (H., M., *Soc.* **1927**, 632). — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure, zuletzt bei 80° 5-Jod-2.4-dinitro-phenol und andere Produkte; bei aufeinanderfolgender Einw. von rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt) unter Kühlung und einem Gemisch aus 90,5%iger Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure und anschließender Hydrolyse mit Wasserdampf entsteht 3-Jod-2.6-dinitro-phenol (H., M., *Soc.* **1927**, 634; vgl. H., M., *Soc.* **1926**, 158, 159). — Natriumsalz. Scharlachrot (H., M., *Soc.* **1927**, 632). — Silbersalz. Orangebraun. Beständig (H., M., *Soc.* **1927**, 632).

OH, NO_2, I

5-Jod-2-nitro-anisol $C_7H_6O_3NI = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Jod-2-nitro-phenol mit Dimethylsulfat in Sodalösung (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1927**, 632). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 92°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt beim Kochen mit Natriumdisulfid in verd. Alkohol 4.4'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-diphenyl-disulfid (HO., M., *Soc.* **1927**, 631; vgl. HO., HANDLEY, *Soc.* **1926**, 543).

5-Jod-2-nitro-phenetol $C_8H_8O_3NI = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 4-Jod-1.2-dinitro-benzol (APOSTOLO, *G.* **51** II, 397). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86—87°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Gibt mit rauchender Salpetersäure unterhalb 16° 5-Jod-2.4(oder 2.6)-dinitro-phenetol.

[5-Jod-2-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_6O_4NI = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Jod-2-nitro-phenol und Acetylchlorid in Eisessig auf dem Wasserbad (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1927**, 632). — Tafeln (aus Eisessig + etwas Acetanhydrid). F: 95°.

6-Jod-2-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI$, s. nebenstehende Formel (H 249). *B.* Aus 2-Jod-phenol und Isoamylnitrit in Benzol + Eisessig (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 2263). Zur Bildung aus 2-Nitro-phenol, Jod und gelbem Quecksilberoxyd in Eisessig nach HÜBNER, BUSCH (*B.* **7** [1874], 462) vgl. HODGSON, *Soc.* **1927**, 1142, 1143. — F: 109° (H., M.). — Gibt beim Nitrieren 6-Jod-2.4-dinitro-phenol; bei energischerer Nitrierung erhält man Pikrinsäure (H.). — Natriumsalz. Rot (H., M.).

OH, I, NO_2

2-Jod-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI$, s. nebenstehende Formel (H 249; E I 124). Die von SCHLIEPER (*B.* **26** [1893], 2467) und DATTA, PROSAD (*Am. Soc.* **39** [1917], 445) als solches beschriebene Substanz ist von BRENANS, LARIVAILLE (*C. r.* **201** [1935], 82) als ein Gemisch von 6-Jod-3-nitro-phenol und x-Trijod-3-nitro-phenol erkannt worden.

OH, I, NO_2

2-Jod-3-nitro-anisol $C_7H_6O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$ (H 249). Ist zu streichen; zur Natur des Ausgangsmaterials vgl. BRENANS, LARIVAILLE, *C. r.* **201** [1935], 82.

4-Jod-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI$, Formel I (H 249). *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 4-Jod-phenoxyessigsäure mit Salpetersäure (D: 1,19) (MAMELI, GAMBETTA, RIMINI, *G.* **50** I, 177). — F: 156°.

I. (OH; I; NO_2) II. (OH; I; NO_2)

5-Jod-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 5-Jod-3-nitro-anisol mit konz. Schwefelsäure (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2077). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 136°.

5-Jod-3-nitro-anisol $C_7H_6O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 5-Nitro-3-amino-anisol nach SANDMEYER (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2077). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84°.

[5-Jod-3-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_6O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 110° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2077).

6-Jod-3-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI$, s. nebenstehende Formel (H 249). *B.* Durch abwechselnde Einw. von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf 3-Nitrophenol in Eisessig, neben x-Trijod-3-nitro-phenol; man trennt über die Acetate (BRENANS, LARIVAILLE, *C. r.* **201** [1935], 82; vgl. SCHLIEPER, *B.* **26** [1893], 2467; DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* **39** [1917], 445). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 147° (B., L.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser (B., L.). — Einw. von Brom in Eisessig: B., L. — Natriumsalz. Rote Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol (B., L.). — Bariumsalz. Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser (B., L.).

(OH; I; NO_2)

2-Jod-4-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI$, Formel III (H 249). *B.* Bei der Oxydation von 2-Jod-4-nitroso-phenol (Syst. Nr. 671) mit Kaliumferricyanid in verd. Natronlauge (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 2264). — F: 86—87°.

III. (OH; I; NO_2) IV. (OH; I; NO_2)

3-Jod-4-nitro-phenol $C_6H_4O_3NI$, Formel IV. *B.* Neben geringen Mengen 5-Jod-2-nitro-phenol beim Eintragen von 3-Jodphenol, gelöst in wenig Alkohol, in eine Lösung von Natriumnitrat in verd. Schwefelsäure bei 15° (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1927**, 632). Aus 3-Jod-4-nitroso-phenol (Syst. Nr. 671) oder 2-Jod-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) beim Aufbewahren mit Kaliumferricyanid in verd. Natronlauge (H., M., *Soc.* **127**, 2263; **1927**, 633; vgl. H., KERSHAW, *Soc.* **1930**, 1969). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 124° (H., M., *Soc.* **1927**, 632). Mit Wasserdampf nicht flüchtig (H., M., *Soc.* **1927**, 632). — Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure, zuletzt bei 80°, 5-Jod-2.4-dinitro-phenol und andere Produkte (H., M., *Soc.* **1927**, 634; vgl. H., M., *Soc.* **1926**, 158). — Natriumsalz. Bernsteinfarbene Nadeln (H., M., *Soc.* **1927**, 632). — Silbersalz. Gelb. Wird beim Aufbewahren dunkel (H., M., *Soc.* **1927**, 632).

3-Jod-4-nitro-anisol $C_7H_6O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Jod-4-nitro-phenol mit Dimethylsulfat in Soda-Lösung (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1927**, 632). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 69—70° (Ho., M.). — Liefert beim Kochen mit Natriumdisulfid in verd. Alkohol 6.6'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-diphenyldisulfid (Ho., M., *Soc.* **1927**, 631; vgl. Ho., HANDLEY, *Soc.* **1926**, 543).

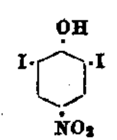
[3-Jod-4-nitro-phenyl]-acetat $C_8H_6O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 73,7° (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1927**, 633).

2.4.6-Tribrom-5-jod-3-nitro-phenol $C_6HO_3NBr_3I$, Formel V. Tafeln (aus verd. Essigsäure oder Alkohol) F: 176° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2077).

V. (OH; Br; Br; I; NO_2; Br) VI. (OH; I; NO_2; I)

4.6-Dijod-2-nitro-phenol $C_6H_3O_3NI_2$, Formel VI (H 250; E I 124). *B.* Beim Behandeln von 2-Nitrophenol (HODGSON, *Soc.* **1927**, 1143) oder 6-Jod-2-nitrophenol (H., *Am. Soc.* **49**, 2841) mit der berechneten Menge Jod und gelbem Quecksilberoxyd in Eisessig. Entsteht ferner aus 2-Nitro-phenol beim Kochen mit dem Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäure-chloramids und Kaliumjodid in verd. Kalilauge oder beim Erwärmen mit p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und Kaliumjodid in Essigsäure auf dem Wasserbad (ROBERTS, *Soc.* **123**, 2711). Durch abwechselnde Einw. von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf 3-Nitro-salicylsäure oder 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure in alkoh. Lösung, neben überwiegenden Mengen 5-Jod-3-nitro-salicylsäure bzw. 5-Jod-3-nitro-4-oxy-benzoesäure (BRENANS, PROST, *C. r.* **178**, 1825, 1826). — F: 98° (R.; B., P.; H., *Soc.* **1927**, 1142). Mit Wasserdampf wenig flüchtig (H., *Soc.* **1927**, 1142). Ziemlich leicht löslich in Benzol (B., P.).

2.6-Dijod-4-nitro-phenol $C_6H_3O_3NI_2$, s. nebenstehende Formel (H 250; E I 124). *B.* Neben überwiegenden Mengen 1.4-Dinitro-benzol beim Kochen von 4-Jodo-1-nitro-benzol mit Natriumnitrit-Lösung (VORLÄNDER, *R.* **48**, 914, 915). Zur Bildung aus 5-Nitro-salicylsäure, Jod und Quecksilberoxyd (H 250) vgl. BRENANS, PROST, *C. r.* **178**, 1824; DEY, ROW, *Soc.* **125**, 561. — Gelbe bis farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155° (B., P.), 155—156° (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2056), 157° (D., R.).



2.6-Dijod-4-nitro-anisol $C_7H_5O_3NI_2 = O_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot O \cdot CH_3$ (H 250). *B.* Aus 2.6-Dijod-4-nitro-phenol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (KALB, Mitarb., *B.* **59**, 1869). — F: 134—135°.

2.x.x-Trijod-3-nitro-phenol $C_6H_2O_3NI_3 = O_2N \cdot C_6HI_3 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-salicylsäure oder nicht näher beschriebener 6-Nitro-salicylsäure mit Kaliumjodid und Kaliumjodat in wäßr. Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (KRISHNA, POPE, *Soc.* **121**, 800). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 148°. — Kaliumsalz. Rote Nadeln.

x-Trijod-3-nitro-phenol $C_6H_2O_3NI_3 = O_2N \cdot C_6HI_3 \cdot OH$. *B.* Durch abwechselnde Einw. von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf 3-Nitro-phenol in Eisessig, neben 6-Jod-3-nitro-phenol (BRENANS, LARIVAILLE, *C. r.* **201** [1935], 82; vgl. SCHLIEPER, *B.* **26** [1893], 2467; DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* **39** [1917], 445). — Gelbliche Nadeln. F: 135° (B., L.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin (B., L.). [PALLUTZ]

2.3-Dinitro-phenol, ε-Dinitrophenol $C_6H_4O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (H 251; E I 125). Zur Bildung aus 3-Nitro-phenol vgl. SIDGWICK, ALDOUS, *Soc.* **119**, 1002. — F: 145,1° (S., A.). Dampfdruck bei 100°: S., A. Löslichkeit in Benzol zwischen 78,7° (12,77 Gew.-%) und 145,1° (100 Gew.-%): S., A. Löslichkeitsdiagramm des binären Systems mit Wasser zwischen 94,5° und 145,1°: S., A. Kritische Lösungstemperatur in Wasser: 122,5° (S., A.). Flüchtigkeit mit Wasserdampf: S., A. Dichte und Brechungsindices einer 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26** [1920], 60. — Anwendung als Indikator bei der p_H-Bestimmung: MICHAELIS, KRÜGER, *Bio. Z.* **119**, 315. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1944. — Kaliumsalz. Dichte und Brechungsindices einer 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26** [1920], 60.

Methyl-[2.3-dinitro-phenyl]-äther, 2.3-Dinitro-anisol $C_7H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$ (H 251). Zur Bildung nach HOLLEMAN, *R.* **22**, 271 vgl. WREDE, STRACK, *B.* **62**, 2055. — F: 118° (unkorr.). — Wird durch Zinn(II)-chlorid in heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure zu 2.3-Diamino-anisol reduziert.

2.4-Dinitro-phenol, α-Dinitrophenol $C_6H_4O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (H 251; E I 125). *B.* Zur Bildung durch Nitrieren von Benzol in Gegenwart von Quecksilbersalzen (H 251) vgl. SACHAROW, *Ž. chim. Promyšl.* **4**, 460; **5**, 26; *C.* **1928** II, 341; zur Bildung beim Kochen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Natriumnitrit oder Natriumnitrat-Lösung (H 252) vgl. KUROTSCHKIN, *Ž. chim. Promyšl.* **4**, 994; *C.* **1928** II, 139. Beim Kochen von 4-Brom-1.3-dinitro-benzol mit Kaliumarsenit in Alkohol (BALABAN, *Soc.* **1926**, 572). Neben 2.6-Dinitro-phenol beim Eintragen einer Lösung von 2-Nitro-phenol in Tetrachlorkohlenstoff in eine durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Salpetersäure (D: 1,5) erhaltene Nitrosylschwefelsäure-Lösung bei ca. 30° (RINKES, *R.* **45**, 846). Zur Bildung aus 4-Nitro-phenol und salpetriger Säure (H 252) vgl. BIGIAVI, *R. A. L.* [5] **33** II, 320. Beim Erhitzen von 4.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(2) mit verd. Salzsäure im Rohr auf 180—200° (MARQUEYROL, CARRÉ, *Bl.* [4] **27**, 132). Beim Leiten von Stickoxyden in eine wäßr. Lösung von Anilinhydrochlorid und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad (RINKES, *R.* **46**, 506; vgl. VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433). Entsteht auf analoge Weise aus 4-Nitro-anilin (V., K.) und aus 4-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2) (DATTA, VARMA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 322; *C.* **1928** I, 491).

Physikalische Eigenschaften. F: 113,1° (DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **36**, 195; *C.* **1929** II, 728), 114° (DOSIOS, TSATSAS, *C. r.* **180**, 1276), 115° (THOMAS, BATHIAT, GÉNET, *C. r.* **178**, 1288), 114—115° (RINKES, *R.* **45**, 846). E: 112,5° (DESV.). Dampfdruck bei 100°: SIDGWICK, ALDOUS, *Soc.* **119**, 1006. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 650,2 kcal/Mol (GARNER, ABERNETHY, *Pr. roy. Soc.* [A] **99** [1921], 230). Absorptionsspektrum wäßrig-alkoholischer Lösungen bei p_H 4,8: MELLON, MARTIN, *J. phys. Chem.* **31**, 169.

Löslichkeit in 100 g Wasser zwischen 12,5° (0,02 g) und 100° (1,32 g): DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **36** [1927], 196; Löslichkeitsdiagramm des binären Systems mit Wasser zwischen 100,5° und 187,7°: SIDGWICK, ALDOUS, *Soc.* **119**, 1003, 1004. Die kritische Lösungstemperatur in Wasser liegt oberhalb 200° (S., A.). Löslichkeit in Benzol zwischen 51° (21,01 Gew.-%) und 112,9° (100 Gew.-%): S., A. Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln bei 15° und 50° s. in der untenstehenden Tabelle. Kryoskopisches Verhalten von Benzil in 2.4-Dinitro-phenol: S., A. Thermische Analyse der binären Systeme mit Anthracen (Eutektikum bei 101° und 84,5° Gew.-% 2.4-Dinitro-phenol): KREMANN, MÜLLER, *M.* **42**, 196; mit Triphenylmethan (Eutektikum bei 81° und 14 Gew.-% 2.4-Dinitro-phenol): KR., Mitarb., *M.* **43**, 324; mit Benzhydrol: KR., DRAŽIL, *M.* **45**, 347; mit Triphenylcarbinol: KR., Mitarb.; thermische Analyse des Systems mit tert.-Butylalkohol s. S. 241; der binären Systeme mit Fenchon: KR., DIETRICH, *M.* **44**, 177; KR., ODELGA, *M.* **42**, 157; JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **13**, 268; *C.* **1925** II, 524; mit Acetophenon und mit Benzophenon: KR., MARKTL, *M.* **41**, 62, 71; mit Salicylaldehyd: KR., ZECHNER, *M.* **46**, 179; mit 3-Oxy-benzaldehyd: KR., POGANTSCH, *M.* **44**, 165; mit Dimethyloxalat (Eutektikum bei 43° und 72 Gew.-% Dimethyloxalat), mit Bernsteinsäure (Eutektikum bei 111° und 1 Gew.-% Bernsteinsäure) und mit Zimtsäure: KR., ZECH., DR., *M.* **45**, 356, 363, 370; mit Acetanilid: TAMMANN, BOTSCHWAR, *Z. anorg. Ch.* **157**, 32; mit Tetryl: J., TICHOMIROWA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 286; *C.* **1927** I, 2628; mit o-, m- und p-Phenylendiamin: KREMANN, ZAWODSKY,

Löslichkeit (Gramm in 100 g Lösungsmittel) bei 15° und 50°:

Lösungsmittel	15°	50°	Lösungsmittel	15°	50°
Äthylacetat	15,5	39,5	Chloroform	5,6	19,8
Aceton	35,9	98,3	Äther	3,1 [1])	—
Methanol	5,0	16,9	Pyridin	20,1	71,0
96%iger Alkohol	3,0	11,7	Schwefelkohlenstoff	0,4 [2])	—
absol. Alkohol	3,8	13,3	Tetrachlorkohlenstoff	0,4	1,8
Benzol	6,4	25,7	Toluol	6,4	20,0

(DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **36** [1927], 196).

[1]) Löslichkeit bei 34°: 7,2 g; [2]) bei 34,5°: 1,0 g.

M. **41**, 544; mit Azobenzol: KR., ZECHNER, WEBER, *M.* **45**, 306; mit Carbazol: KR., SLOVAK, *M.* **41**, 38; mit Succinimid: KR., DIETRICH, *M.* **44**, 154. Thermische Analyse des ternären Systems mit Chinon und Nitrobenzol: KR., Mitarb., *M.* **43**, 296. Krystallisationsgeschwindigkeit unterkühlter binärer Schmelzen mit Acetanilid und unterkühlter ternärer Schmelzen mit Acetanilid und Benzil: TAMMANN, BOTSCHWAR, *Z. anorg. Ch.* **157**, 28, 38. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: SIDGWICK, ALDOUS, *Soc.* **119**, 1005. Dichte und Brechungsindices einer 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26** [1920], 60.

Chemisches Verhalten. Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Wasser bei 40—50° und 8—10 Atm. Druck 2.4-Diamino-phenol; bei gewöhnlicher Temperatur und geringerem Druck entsteht auch 4-Nitro-2-amino-phenol (FELDMANN, *Giorn. Chim. ind. appl.* **7**, 406; *C.* **1926** I, 84). Gibt bei der Chlorierung in kalter sodaalkalischen Lösung Chlorpikrin (ORTON, MCKIE, *Soc.* **119**, 33). Gibt mit Natriumhypochlorit in schwach salzsaurer Lösung bei 15—20° 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol, Chlorpikrin, Chloranil, Kohlendioxyd und Salpetersäure (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 199). Geschwindigkeit der Bromierung in Wasser: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1633. Bei der Jodierung mit Jod und Jodsäure erhält man 6-Jod-2.4-dinitro-phenol (VORLÄNDER, *R.* **48**, 916). Beim Lösen von 1 Tl. 2.4-Dinitro-phenol in 5 Tln. Schwefelsäure und Erwärmen der entstandenen 4.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(2) mit Brom in Wasser entsteht 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 310). Bei der Einw. von Persulfat auf 2.4-Dinitro-phenol entsteht entgegen den Angaben von SEYEWETZ, POIZAT (*C. r.* **148** [1909], 1111) Blausäure nur in untergeordneter Menge (RICCA, *G.* **57**, 269, 274). Liefert mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig 4.6-Dinitro-2-acetoxymercuri-phenol (KALINOWSKI, *Roczniki Chem.* **9**, 140; *C.* **1929** I, 2301).

Gibt bei der Kondensation mit 2-Chlor-benzoesäure in Natriummethylat-Lösung bei Gegenwart von wenig Kupferpulver, wiederholtem Niederschmelzen des Reaktionsprodukts bei 160° und nachfolgendem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2.4-Dinitro-xanthon (DHAR, *Soc.* **117**, 1064). Zum Mechanismus der Bildung von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol bei der Reaktion mit Toluolsulfochloriden in Gegenwart einer tertiären Base (ULLMANN, NADAI, *B.* **41** [1908], 1873; U., D.R.P. 199318; *Frdl.* **9**, 132) vgl. BORSCHE, FEske, *B.* **60**, 157. Gleichgewicht der Reaktion mit Arsonoessigsäure in Eisessig bei 25°: ENGLUND, *J. pr.* [2] **124**, 201. Liefert mit Pyridin eine gelbe Additionsverbindung (DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **36** [1927], 196).

Physiologisches Verhalten: J. Boedler in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 151; Koelsch, *Zbl. Gewerbehyg.* **14**, 261; *C.* **1927** II, 2082. Insecticide Wirkung: Tattersfield, Gimingham, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884. Giftigkeit gegenüber Sterigmatocystis nigra: Plantefol, *C. r.* **174**, 124. Hemmende Wirkung auf die Blutkatalase des Menschen: Alexejew, Russinowa, *Izv. biol. Inst. Perm. Univ.* **6**, 438; *C.* **1929** II, 2055.

Über die Herstellung von Schwefelschwarz aus 2.4-Dinitro-phenol vgl. Feldmann, *Giorn. Chim. ind. appl.* **7**, 407; *C.* **1926** I, 84; Perret, *Ann. Chim. applic.* **16**, 69; *C.* **1926** I, 3187.

2.4-Dinitro-phenol gibt mit Aceton, Acetophenon oder Acetonitril in Gegenwart von Natriumjodid gelbe bis orangefarbene Lösungen (Tronow, Djakonowa-Schulz, Sonowa, Ж. **59**, 358; *C.* **1927** II, 1687). Gibt mit Aceton in Natriumäthylat-Lösung einen ziegelroten explosiven Niederschlag (Anslow, King, *Soc.* **1929**, 1216). Gibt mit Kreatinin in alkal. Lösung eine orangerote Färbung (A., K.). Nachweis als [2.4-Dinitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther (F: 248°): Lyman, Reid, *Am. Soc.* **42**, 619. Nachweis in imprägniertem Holz: Schwalbe, *Z. ang. Ch.* **40**, 108. — Bestimmung durch Bromtitration: Day, Taggart, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 545; *C.* **1928** II, 88. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: Margosches, Kristen, *B.* **56**, 1944.

Verhalten und Anwendung als Indikator bei der p_H-Bestimmung: Michaelis, Gyemant, *Bio. Z.* **109**, 176; Mich., Mizutani, *Bio. Z.* **147**, 16; vgl. Janke, Kropacsy, *Bio. Z.* **213**, 161; Kolthoff, *J. phys. Chem.* **32**, 1825; E. Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 640.

Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_6H_4O_5N_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenol und Hydrazinhydrat in heißem Methanol (Freudenberg, Hess, *A.* **448**, 130). Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 175°. — Natriumsalz. Lichtabsorption wäßr. Lösungen, auch in Gegenwart von Natriumhydroxyd, Natriumchlorid und Kaliumchlorid: v. Halban, Ebert, *Ph. Ch.* **112**, 338. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: Duff, Bills, *Soc.* **1927**, 2375. Hydrolysenkonstante: Job, *C. r.* **186**, 1547. — Kaliumsalz. Dichte und Brechungsindices einer 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: Lifschitz, Beck, *Koll.-Z.* **26** [1920], 60. — $HO \cdot PbC_6H_3O_5N_2 + PbO$. Gelbes Krystallpulver (Goddard, Ward, *Soc.* **121**, 266). — $[Cr(OH_2)(NH_3)_5](C_6H_3O_5N_2)_3 + H_2O$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenol und Hydroxopentamminchrom(III)-hydroxyd in Wasser (King, *Soc.* **127**, 2102). Hellgelbes Pulver. Schwer löslich in Wasser. Bei 3-stdg. Erhitzen auf 85° entweicht das gesamte Wasser und 66% des Ammoniaks.

$Co(C_6H_3O_5N_2)_2 + HO \cdot Co(C_6H_3O_5N_2) + 3C_2H_5 \cdot OH$. Orangerote Prismen (aus Alkohol). Löslich in heißem Wasser und Alkohol (Bernardi, Piacentini, *G.* **56**, 130). Verliert bei längerem Erwärmen auf 95° den Krystallalkohol. Explodiert beim Erhitzen auf dem Platinblech.— $[Co(OH_2)(NH_3)_5](C_6H_3O_5N_2)_3 + 3H_2O$. *B.* Aus Hydroxopentamminkobalt(III)-hydroxyd und 2.4-Dinitro-phenol in Wasser (King, *Soc.* **127**, 2102). Aus Aquopentamminkobalt(III)-nitrat und Natrium-2.4-dinitro-phenolat in Wasser bei 45° (Duff, Bills, *Soc.* **1927**, 2370). Gelbes oder orangefarbenes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (K.). Verkohlt bei 100° (K.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: D., B. — $[Co\,en_2(OH_2)(C_6H_3O_5N_2)](C_6H_3O_5N_2)_2 + H_2O$. *B.* Aus Diaquodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid und 3 Mol Natrium-2.4-dinitro-phenolat in Wasser bei 60° (D., B.). Orangerote Mikrokrystalle (aus Wasser). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 60°: D., B.

Verbindung mit Naphthalin $C_6H_4O_5N_2 + C_{10}H_8$. Gelb. F: 94,7—95,0° (korr.) (Buehler, Heap, *Am. Soc.* **48**, 3170). — Verbindung mit tert.-Butylalkohol $C_6H_4O_5N_2 + C_4H_{10}O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 89° (Kremann, Mitarb., *M.* **43**, 330). Bildet Eutektika mit 2.4-Dinitro-phenol (F: 85°; 83 Gew.-% 2.4-Dinitro-phenol) und mit tert.-Butylalkohol (F: 20°; 3% 2.4-Dinitro-phenol). — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $C_4H_{10}Tl \cdot C_6H_3O_5N_2$. Orangebraune Plättchen. F: 174° (Goddard, *Soc.* **119**, 1313). Leicht löslich in heißem Pyridin, löslich in Alkohol, Aceton und Äther, schwer löslich in Chloroform und Toluol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

Methyl-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, 2.4-Dinitro-anisol $C_7H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$ (H 254; E I 126). *B.* Zur Bildung aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und methylalkoholischer Kalilauge vgl. Raiford, Colbert, *Am. Soc.* **48**, 2654. Beim Erhitzen von 1.2.4-Trinitro-benzol mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (Holleman, van Haeften, *R.* **40**, 97). Neben 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dimethoxy-benzil beim Kochen von Anisoin oder Anisil mit absol. Salpetersäure und Acetanhydrid oder bei der Einw. von absol. Salpetersäure auf Anisoin bei 0° (van Alphen, *R.* **48**, 1115, 1117). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 3-Nitro-anissäure (de Lange, *R.* **45**, 45).

2.4-Dinitro-anisol ist dimorph; infolge ihrer viel höheren Krystallisationsgeschwindigkeit wurde früher fast ausschließlich die labile Form beschrieben (van Alphen, *B.* **63** [1930], 94, 95). Schmelzpunkt der labilen Form: 86,9° (korr.) (van A.), der stabilen Form: 94,55° (korr.)

(VAN A.), 94,58° (DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] **14**, 249; *C.* **1925** I, 837). 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 15° 0,016 g, bei 50° 0,014 g, bei 100° 0,48 g 2.4-Dinitroanisol (DESV.). Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei 15° und 50°: DESV. — Beim Erwärmen mit Wasser entsteht 2.4-Dinitro-phenol (DESV.). Liefert bei 1-tägigem Erwärmen mit alkoh. Ammoniak auf 40—50° wenig 2.4-Dinitro-anilin (BORSCHE, *B.* **56**, 1490). Gibt beim Kochen mit Hydroxylamin in Natriumäthylat-Lösung N-[2.4-Dinitro-phenyl]-hydroxylamin (B., *B.* **56**, 1496). Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol erhält man 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (B., *B.* **56**, 1490). Liefert mit Natriumacetessigester in Alkohol + Benzol sehr geringe Mengen α-[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylester (B., *B.* **56**, 1493). Kondensiert sich mit Anilin bei 180° unter Bildung eines dunkelroten Harzes (B., *B.* **56**, 1490). Gibt bei 2-tägigem Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol sehr wenig 5-Nitro-2-phenyl-benztriazol (B., *B.* **56**, 1493). — Insecticide Wirkung: TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *Journ. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884.

Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, 2.4-Dinitro-phenetol $C_8H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 254; E I 126). *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Äthyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2658 Anm. 37). Durch Erhitzen von Kalium-2.4-dinitro-phenolat mit überschüssigem Kaliumäthylsulfat in Glycerin auf 200—210° (VAN ERP, *B.* **56**, 219). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Äthoxybenzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,42) auf dem Wasserbad (KING, MURCH, *Soc.* **127**, 2645). — *Darst.* Zu einer Aufschlämmung von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Alkohol setzt man unter Rühren und Wasserkühlung 30%ige Natronlauge zu (MARQUEYROL, SCOHY, *Bl.* [4] **27**, 105).— Nadeln (aus Salpetersäure oder verd. Essigsäure). F: 82,6° (Maquennescher Block) (DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] **14**, 254; *C.* **1925** I, 838), 85° (korr.) (VAN E.), 87° (M., Sc.). E: 84° (M., Sc.), 84,7° (DESV.). 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 15° 0,003 g, bei 50° 0,018 g, bei 100° 0,17 g 2.4-Dinitro-phenetol (DESV.). Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei 15° und 50°: DESV. — Wird beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von 2.4-Dinitro-phenol verseift (DESV.).

[β.γ-Dibrom-propyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_9H_8O_5N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Allyl-[2.4-dinitro-phenyl]-äther und Brom in Chloroform (FAIRBOURNE, TOMS, *Soc.* **119**, 1038). Beim Erwärmen von Glycerin-α-[2.4-dinitro-phenyläther] mit Phosphortribromid (F., T.). — Plättchen (aus Alkohol). F: 110°. — Liefert beim Kochen mit Silberacetat in Eisessig Glycerin-α-[2.4-dinitro-phenyläther]-α′.β-diacetat.

Allyl-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_9H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$ (H 255). *B.* Zur Bildung aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Allylalkohol nach WILLGERODT, *B.* **12** [1879], 765 vgl. FAIRBOURNE, TOMS, *Soc.* **119**, 1038; RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2659. — F: 46—47° (R., C.), 46° (FAI., T.). Löslich in Äther (FAI., T.). — Wird bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure fast vollständig zersetzt (R., C.).

2.4-Dinitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 255; E I 126). *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Kaliumphenolat beim Kochen in konzentrierter wäßriger Lösung (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2660). oder bei vorsichtigem Verreiben (BOGERT, EVANS, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 300; *C.* **1926** I, 3222). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 70° (R., C.), 70° (korr.) (BOG., E.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure oder mit Eisenpulver und verd. Salzsäure je nach den Bedingungen 2-Nitro-4-amino-diphenyläther oder 2.4-Diamino-diphenyläther (BOG., E.). Gibt bei der Einw. von überschüssigem Brom in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat bei 100° (LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1170) oder in Gegenwart von Jod (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2660) 4′-Brom-2.4-dinitro-diphenyläther. Liefert bei 1-tägigem Erwärmen mit alkoh. Ammoniak auf 40—50° 2.4-Dinitro-anilin (BORSCHE, *B.* **56**, 1490). Gibt beim Kochen mit Hydroxylamin in Natriumäthylat-Lösung N-[2.4-Dinitro-phenyl]-hydroxylamin (B., *B.* **56**, 1496). Bei kurzem Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol erhält man 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (B., *B.* **56**, 1490). Liefert mit Natriumacetessigester in Alkohol + Benzol α-[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylester (B., *B.* **56**, 1493). Beim Erhitzen mit Anilin auf 180° entsteht 2.4-Dinitro-diphenylamin (B., *B.* **56**, 1490). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol 5-Nitro-2-phenyl-benztriazol (B., *B.* **56**, 1493). Gibt mit Piperidin in der Kälte eine gelbe bis rote Färbung; in der Hitze erhält man N-[2.4-Dinitro-phenyl]-piperidin und Phenol (LE F., S., T.).

4′-Chlor-2.4-dinitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Kalium-4-chlor-phenolat in wenig Wasser (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2660). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 123°.

2.4-Dichlor-2′.4′-dinitro-diphenyläther $C_{12}H_6O_5N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Kalium-2.4-dichlor-phenolat in wenig Wasser bei 100° (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 518). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 118° bis 119°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) 4′.6′-Dichlor-2.4.3′-trinitro-diphenyläther.

4'-Brom-2.4-dinitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_5N_2Br = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 4-Brom-phenol in Kalilauge (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2660). Aus 2.4-Dinitro-diphenyläther bei der Einw. von überschüssigem Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat bei 100° (LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**. 1170) oder bei Gegenwart von Jod (R., C.). — Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 138,5° (R., C.), 136—137,5° (LE F., S., T.). — Wird beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure nicht verändert (R., C.). Gibt mit Piperidin in der Kälte eine gelbe bis rote Färbung, in der Hitze erhält man N-[2.4-Dinitro-phenyl]-piperidin und 4-Brom-phenol (LE F., S., T.).

2.4-Dibrom-2'.4'-dinitro-diphenyläther $C_{12}H_6O_5N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dibrom-phenol mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Kaliumhydroxyd auf 100° (LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1170). — Blaßgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 131°. — Gibt mit Piperidin in der Kälte eine gelbe bis rote Färbung; in der Hitze erhält man N-[2.4-Dinitro-phenyl]-piperidin und 2.4-Dibrom-phenol.

2.4.6-Tribrom-2'.4'-dinitro-diphenyläther $C_{12}H_5O_5N_2Br_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Kalium-2.4.6-tribrom-phenolat in wenig Wasser (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2660). — Blättchen (aus Eisessig). F: 130,5°.

2.4.2'-Trinitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_7N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 255). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2660). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 137,5°.

2.4.3'-Trinitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_7N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (E I 126). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 1660). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 135°.

2.4.4'-Trinitro-diphenyläther $C_{12}H_7O_7N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 255; E I 126). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2660).— Gelbe Tafeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 116°.

4'-Chlor-2.4.2'-trinitro-diphenyläther $C_{12}H_6O_7N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2660). — Gelbliche Plättchen (aus Eisessig). F: 154°.

4'.6'-Dichlor-2.4.3'-trinitro-diphenyläther $C_{12}H_5O_7N_3Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NO_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 2.4-Dichlor-2'.4'-dinitro-diphenyläther in Salpetersäure (D: 1,5) ohne Kühlung (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 518). — Krystalle (aus 90%iger Essigsäure). F: 128°. — Wird durch Erhitzen mit Anilin oder Piperidin in Chloroform oder ohne Lösungsmittel auf 100° gespalten unter Bildung von 2.4-Dinitro-diphenylamin oder N-[2.4-Dinitro-phenyl]-piperidin und 4.6-Dichlor-3-nitro-phenol.

4'-Brom-2.4.2'-trinitro-diphenyläther $C_{12}H_6O_7N_3Br = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Kalium-[4-brom-2-nitro-phenolat] in wenig Wasser (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2660). — Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 148,5°.

2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyläther $C_{12}H_6O_9N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 255; E I 126). Gibt mit Piperidin in der Kälte eine gelbe bis rote Färbung; in der Hitze erhält man N-[2.4-Dinitro-phenyl]-piperidin und 2.4-Dinitro-phenol (LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1171).

[β-Oxy-äthyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, Äthylenglykol-mono-[2.4-dinitro-phenyläther] $C_8H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Glykol mit Natriumcarbonat (Chem. Fabr. SANDOZ, D.R.P. 479831; *Frdl.* **16**, 451) oder mit 1 Mol höchstkonzentrierter Natronlauge (FAIRBOURNE, TOMS, *Soc.* **119**, 2077) auf ca. 100°. — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 111—112° (Chem. Fabr. SANDOZ), 109° (F., T.). — Liefert bei der Reduktion mit wäßr. Natriumtetrasulfid-Lösung bei 60° Äthylenglykol-mono-[4-nitro-2-amino-phenyläther] (Chem. Fabr. SANDOZ), bei der Reduktion mit Eisen und verd. Salzsäure bei 74—76° Äthylenglykol-mono-[2.4-diamino-phenyläther] (F., T.).

Äthylenglykol-bis-[2.4-dinitro-phenyläther] $C_{14}H_{10}O_{10}N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Äthylenglykol-diphenyläther in rauchende Salpetersäure unterhalb —10° (DOSIOS, TSATSAS, *C. r.* **180**, 1276). Bei allmählichem Eintragen der Dinatriumverbindung des Äthylenglykols in überschüssiges, geschmolzenes 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (D., Ts.; vgl. auch FAIRBOURNE, TOMS, *Soc.* **119**, 2077). — Hellgelbes krystallines Pulver (aus Aceton oder Phenol). F: 215,2° (korr.) (D., Ts.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Aceton, Eisessig und Phenol, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (D., Ts.). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid im Rohr auf 220° 2.4-Dinitro-phenol (D., Ts.). — Die Lösungen in Aceton, Methyläthylketon oder Acetophenon geben mit alkoh. Alkalilauge eine rote Färbung (D., Ts.).

[γ-Oxy-propyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, Trimethylenglykol-mono-[2.4-dinitro-phenyläther] $C_9H_{10}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben Trimethylenglykol-bis-[2.4-dinitro-phenyläther] beim Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit einer Lösung von Natrium in überschüssigem Trimethylenglykol auf 100° (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* **127**, 2761). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 52°. Löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Wasser und Petroläther.

Trimethylenglykol-bis-[2.4-dinitro-phenyläther] $C_{15}H_{12}O_{10}N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Eisessig). F: 180° (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* **127**, 2762). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

Trimethylenglykol-[2.4-dinitro-phenyläther]-acetat $C_{11}H_{12}O_7N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Trimethylenglykol-mono-[2.4-dinitro-phenyläther] mit Acetylchlorid und Acetanhydrid (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* **127**, 2762). — Nadeln. F: 85°.

[β.γ-Dioxy-propyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, Glycerin-α-[2.4-dinitro-phenyläther] $C_9H_{10}O_7N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (vgl. H 255). *B.* Beim Erhitzen von Mononatriumglycerat mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Glycerin bis fast zum Siedepunkt (FAIRBOURNE, TOMS, *Soc.* **119**, 1037). Bei der Oxydation von Allyl-[2.4-dinitro-phenyl]-äther mit Permanganat in kaltem wäßrigem Aceton (FAI., FOSTER, *Soc.* **1926**, 3148). — Krystalle (aus Wasser, Benzol oder Tetrachloräthan). F: 85° (FAI., T.; FAI., FO.). Löslich in Äther, Alkohol und Aceton. Löst sich in Alkalien mit roter Farbe (FAI., T.). — Liefert beim Erwärmen mit Phosphortribromid [β.γ-Dibrom-propyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-äther (FAI., T.). Wird durch Natriumtetrasulfid-Lösung bei 60° zu Glycerin-α-[4-nitro-2-amino-phenyläther] reduziert (Chem. Fabr. SANDOZ, D.R.P. 479831; *Frdl.* **16**, 451).

Glycerin-α-[2.4-dinitro-phenyläther]-β.α'-diacetat $C_{13}H_{14}O_9N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Glycerin-α-[2.4-dinitro-phenyläther] mit 5 Tln. Acetanhydrid und 1 Tl. Natriumacetat (FAIRBOURNE, TOMS, *Soc.* **119**, 1037). Beim Kochen von [β.γ-Dibrom-propyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-äther mit Silberacetat in Eisessig (F., T.). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 106—107°.

Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-carbonat $C_9H_8O_7N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Äthyl-[4-carboxy-phenyl]-carbonat mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (KING, MURCH, *Soc.* **127**, 2649). — Gibt bei der Hydrolyse mit alkoh. Natronlauge 2.4-Dinitro-phenol.

2.4-Dinitro-phenoxyessigsäure $C_8H_6O_7N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 256; E I 127). *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Salpetersäure (D: 1,42) auf 4-Carboxy-phenoxyessigsäure oder von 1 Mol Salpetersäure (D: 1,42) auf 2-Nitro-4-carboxy-phenoxyessigsäure in konz. Schwefelsäure (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* **47**, 1161, 1162). — Liefert bei der Reduktion mit Eisenspänen und Salzsäure 6-Amino-3-oxy-[benzo-1.4-oxazin] (Syst. Nr. 4383) (NEWBERY, PHILLIPS, *Soc.* **1928**, 3048).

Methylester $C_9H_8O_7N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 256). *B.* Als Nebenprodukt bei der Nitrierung von 4-Carbomethoxy-phenoxyessigsäure-methylester mit Salpeter-Schwefelsäure (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* **48**, 464).

2.5-Dinitro-phenol, γ-Dinitrophenol $C_6H_4O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (H 256; E I 127). *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von 3-Nitro-phenol vgl. SIGDWICK, ALDOUS, *Soc.* **119**, 1002. Beim Erwärmen von 2.5-Dinitro-phenetol mit konz. Schwefelsäure (REVERDIN, ROETHLISBERGER, *Helv.* **5**, 303). — F: 105—105,5° (RE., ROE.). Dampfdruck bei 100°: S., A., *Soc.* **119**, 1006. Zum Ultraviolett-Absorptionsspektrum vgl. VLÈS, *C. r.* **170**, 1318. Löslichkeit in Benzol zwischen 33,5° (13,96 Gew.-%) und 105,6° (100 Gew.-%): S., A., *Soc.* **119**, 1004. Löslichkeitsdiagramm des binären Systems mit Wasser zwischen 92,4° und 194,5°: S., A. Die kritische Lösungstemperatur in Wasser liegt oberhalb 200° (S., A.). Kryoskopisches Verhalten von Dibrombenzol in 2.5-Dinitro-phenol: S., A. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: S., A. Dichte und Brechungsindices einer 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26** [1920], 60. — Liefert beim Erhitzen mit Antimonpentachlorid im Chlorstrom auf 105—110° 4-Chlor-2.5-dinitro-phenol und wahrscheinlich 6-Chlor-2.5-dinitro-phenol (HOLLEMAN, *R.* **39**, 453). — Anwendung als Indikator bei der p_H-Bestimmung: MICHAELIS, KRÜGER, *Bio. Z.* **119**, 315; MICH., MIZUTANI, *Bio. Z.* **147**, 17; vgl. a. SMORODINZEW, ADOWA, *Bio. Z.* **183**, 277; E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 641. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1944. — **Kaliumsalz.** Dichte und Brechungsindices einer 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26** [1920], 60.

OH
$\cdot NO_2$
$O_2N\cdot$

Äthyl-[2.5-dinitro-phenyl]-äther, 2.5-Dinitro-phenetol $C_8H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Desaminierung von 2.5-Dinitro-4-amino-phenetol (REVERDIN, ROETHLISBERGER, *Helv.* **5**, 303). — F: 96—98°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2.5-Dinitro-phenol.

2.6-Dinitro-phenol, *β*-Dinitrophenol $C_6H_4O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (H 257; E I 127). *B.* Neben 2.4-Dinitro-phenol beim Eintragen einer Lösung von 2-Nitro-phenol in Tetrachlorkohlenstoff in eine durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Salpetersäure (D: 1,5) erhaltene Nitrosylschwefelsäure-Lösung bei ca. 30° (RINKES, *R.* **45**. 846). Neben 2.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4) beim Sulfurieren von Phenol mit konz. Schwefelsäure, Eintragen des Reaktionsgemisches in Natriumnitrat-Lösung und Zufügen von weiterer Natriumnitrat-Lösung und konz. Schwefelsäure unter Erwärmen auf 102—105° (MARQUEYROL, CARRÉ, *Bl.* [4] **27**, 135). Beim Erhitzen von 2.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4) mit verd. Salzsäure im Rohr auf 180—200° (M., C., *Bl.* [4] **27**. 132).

OH, O_2N, NO_2

F: 64° (RINKES, *R.* **45**, 846), 62,2° (SIGDWICK, ALDOUS, *Soc.* **119**, 1002), 61,53° (DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **36**, 224; *C.* **1929** II, 728). Dampfdruck bei 100°: S., A. Schmelzwärme: 4,41 kcal/Mol (S., A.). Absorptionsspektrum im sichtbaren Gebiet bei p_H 7,0: THIEL, DIEHL, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62** [1927], 492. Lichtabsorption in 1 n-Salzsäure: v. HALBAN, EBERT, *Ph. Ch.* **112**, 371. Löslichkeit in 100 g Wasser zwischen 15° (0,03 g) und 100° (1,2 g): DESV. Löslichkeitsdiagramm des binären Systems mit Wasser zwischen 59,5° und 192,5°: S., A., *Soc.* **119**. 1003, 1004. Die kritische Lösungstemperatur liegt oberhalb 200° (S., A.). Löslichkeit in Benzol zwischen 25,5° (43,36 Gew.-%) und 62,2° (100 Gew.-%): S., A. Löslichkeit in je 100 g Lösungsmittel bei 14°: Äthylacetat 68,8 g; Aceton 162,2 g; Methanol 14,7 g; 96%iger Alkohol 6,5 g; absol. Alkohol 5,5 g; Benzol 33,7 g; Chloroform 31,8 g; Äther 8,8 g; Pyridin 68,0 g; Schwefelkohlenstoff 0,7 g; Tetrachlorkohlenstof 0,7 g; Toluol 28,3 g (DESV.). Kryoskopisches Verhalten von Dibrombenzol in 2.6-Dinitro phenol: S., A. Schmelzdiagramm des Systems mit 4-Brom-naphthylamin-(1): HERTEL VAN CLEEF, *B.* **61**, 1548. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: S., A. Dichte und Brechungsindice einer 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26** [1920], 60. Mit Hilf von Indikatoren ermittelte relative Acidität in Benzol-Lösung: BRÖNSTED, *B.* **61**, 2062.

Gibt beim Erhitzen mit Kaliumpersulfat-Lösung auf dem Wasserbad Salpetersäure, wenig Blausäure und Ammoniak (RICCA, *G.* **57**, 269). Bei der Einw. von Brom auf eine Suspension in Alkohol erhält man 4-Brom-2.6-dinitro-phenol (FROMM, EBERT, *J. pr.* [2] **108**, 75). Liefert mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig 2.6-Dinitro-4-acetoxymercuri-phenol (KALINOWSKI, *Roczniki Chem.* **9**, 141; *C.* **1929** I, 2301). Gleichgewicht der Reaktion mit Arsonoessigsäure in Eisessig bei 25°: ENGLUND, *J. pr.* [2] **124**, 201. Gibt beim Eindampfen mit Pyridin orangerote Krystalle vom Schmelzpunkt 44—45° (DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **36** [1927], 224). — Giftwirkung für Kaninchen und Katzen: LEHMANN, Mitarb., *Arch. Hyg.* **96**, 386; *C.* **1926** II, 66. — Gibt mit alkalischer Kreatinin-Lösung beim Neutralisieren eine rote Färbung, die bei Zusatz von überschüssiger Säure verschwindet (ANSLOW, KING, *Soc.* **1929**, 1213). Verhalten und Anwendung als Indikator bei der p_H-Bestimmung: MICHAELIS, GYEMANT, *Bio. Z.* **109**, 175; vgl. JANKE, KROPACSY, *Bio. Z.* **213**, 161; KOLTHOFF, *J. phys. Chem.* **32**, 1824; E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 640. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1944.

Kaliumsalz. Dichte und Brechungsindices einer 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26** [1920], 60. — $[Co(OH_2)(NH_3)_5](C_6H_3O_5N_2)_3$. *B.* Aus Aquopentamminkobalt(III)-nitrat und Natrium-2.6-dinitro-phenolat in Wasser bei 45° (DUFF, BILLS, *Soc.* **1927**, 2370). Orangerotes mikrokrystallines Pulver (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen bei 25°: D., B. — $[Coen_2(OH_2)(C_6H_3O_5N_2)](OH) \cdot C_6H_3O_5N_2$. *B.* Aus Diaquodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid und 3 Mol Natrium-2.6-dinitro-phenolat in Wasser bei 60° (D., B.). Braune Mikrokrystalle (aus Wasser) Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: D., B. — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $C_4H_{10}Tl \cdot C_6H_3O_5N_2$. Orangefarbene Plättchen. Sintert bei 182° und schmilzt unter Zersetzung bei 190° (GODDARD, *Soc.* **123**, 1167). Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Petroläther mit gelber Farbe.

Methyl-[2.6-dinitro-phenyl]-äther, 2.6-Dinitro-anisol $C_7H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$ (H 257; E I 127). *B.* Beim Erhitzen von 1.2.3-Trinitro-benzol mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 96). — F: 118°. — Liefert beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung 6-Nitro-2-amino-anisol (INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1319).

2.6-Dinitro-diphenyläther $C_{12}H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_5$ (E I 127). Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin in Natriumäthylat-Lösung 2.6-Dinitro-phenylhydroxylamin (BORSCHE, *B.* **56**, 1500).

3.4-Dinitro-phenol, δ-Dinitrophenol $C_6H_4O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (H 257; E I 127). *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von 3-Nitro-phenol vgl. SIDGWICK, ALDOUS, *Soc.* **119**, 1002. — Krystalle (aus Benzol). F: 134,7° (S., A.). Dampfdruck bei 100°: S., A. Schmelzwärme: 6,05 kcal/Mol (S., A.). Zum Ultraviolett-Absorptionsspektrum vgl. VLÈS, *C. r.* **170**, 1318. Löslichkeit in Benzol zwischen 89,2° (6,54 Gew.-%) und 134,7° (100 Gew.-%): S., A. Löslichkeitsdiagramm des binären Systems mit Wasser zwischen 48,0° und 134,7°: S., A. Kritische Lösungstemperatur in Wasser: 105,2° (S., A.). Kryoskopisches Verhalten von Anthrachinon in 3.4-Dinitro-phenol: S., A. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: S., A. Dichte und Brechungsindices einer 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26** [1920], 60. — Verhalten und Anwendung als Indikator bei der p_H-Bestimmung: MICHAELIS, KRÜGER, *Bio. Z.* **119**, 315. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1944. — Kaliumsalz. Dichte und Brechungsindices einer 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26** [1920], 60.

OH · NO_2 · NO_2

3.5-Dinitro-phenol, ϑ-Dinitrophenol $C_6H_4O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (H 258; E I 128). *B.* Zur Bildung durch Verseifung von 3.5-Dinitro-anisol mit konz. Schwefelsäure nach HANTZSCH, *B.* **40** [1907], 341 vgl. FOURNEAU, TRÉFOUEL, BENOIT, *Bl.* [4] **41**, 503. Beim Erhitzen von 3.5-Dinitro-anisol mit Aluminiumchlorid auf 120—130° (SIGDWICK, TAYLOR, *Soc.* **121**, 1853; SCHLUBACH, MERGENTHALER, *B.* **58**, 2735). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus sehr verd. Salzsäure); verliert bei 55° das Krystallwasser (S., T.). F: 126,1° (S., T.), 124° (F., TR., B.), 123—124° (SCHL., M.). Dampfdruck bei 100°: S., T. Löslichkeit in Benzol zwischen 60,9° (6,39 Gew.-%) und 126,1° (100 Gew.-%): S., T. Löslichkeitsdiagramm des binären Systems mit Wasser zwischen 51,6° und 126,1°: S., T. Kritische Lösungstemperatur in Wasser: 125° (S., T.). Kryoskopisches Verhalten von Benzil und 1.3-Dinitro-benzol in 3.5-Dinitro-phenol: S., T. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: S., T. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in Eisessig + Salzsäure erst unterhalb 39°, dann bei 45° 5-Nitro-3-amino-phenol (HELLER, KAMMANN, *B.* **42** [1909], 2192; F., TR., B.). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1944.

OH · O_2N · NO_2

Methyl-[3.5-dinitro-phenyl]-äther, 3.5-Dinitro-anisol $C_7H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$ (H 258; E I 128). F: 105° (HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 97), 105,5° (DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **38** [1929], 67). Löslichkeit in Wasser zwischen 25° und 100° und in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei 20°: D. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120—130° 3.5-Dinitro-phenol (SIDGWICK, TAYLOR, *Soc.* **121**, 1853; SCHLUBACH, MERGENTHALER, *B.* **58**, 2735).

3-Fluor-2.4-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2F$, Formel I. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt) und Salpetersäure (D: 1,5) auf 3-Fluor-phenol bei 10—15° und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf, neben anderen Produkten (HODGSON, NIXON, *Soc.* **1928**, 1881; vgl. H., MOORE, *Soc.* **127**, 1602). — Hellgelbe Mikrokrystalle (aus Petroläther). F: 138—139° (H., N.). Leicht löslich in Wasser (H., N.). — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 2.4-Dinitro-resorcin, beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 150° 2.4-Dinitro-1.3-diamino-benzol (H., N.). — $AgC_6H_2O_5N_2F$. Tiefrot. Leicht löslich in heißem Wasser und wäßrigem Ammoniak mit tiefgelber Farbe (H., N.).

I. (OH, NO_2, F, NO_2) II. (OH, NO_2, F, NO_2) III. (O·CH_3, F, NO_2, NO_2) IV. (OH, O_2N, NO_2, F) V. (OH, NO_2, Cl, NO_2)

5-Fluor-2.4-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2F$, Formel II. *B.* Bei allmählicher Einw. einer Mischung von 90,5%iger Salpetersäure und Eisessig auf 3-Fluor-phenol oder von Salpeter-Schwefelsäure auf 5-Fluor-2-nitro-phenol oder 3-Fluor-4-nitro-phenol, neben 3-Fluor-2.4.6-trinitro-phenol (HODGSON, NIXON, *Soc.* **1928**, 1881; vgl. H., MOORE, *Soc.* **1926**, 158). — Nadeln (aus Wasser oder Petroläther). F: 80° (H., N.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (H., N.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 150° 4.6-Dinitro-1.3-diamino-benzol (H., N.).

6-Fluor-2.4-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2F$, Formel III. *B.* Bei allmählicher Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 2-Fluor-anisol bei —10°, neben 2-Fluor-4-nitro-anisol (SCHIEMANN, MIAU, *B.* **66** [1933], 1181, 1183; vgl. HOLMES, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1330). — Gelbes zähflüssiges Öl. Erstarrt in festem Kohlendioxyd glasartig; Kp_{12}: 167°; Kp_{10}: 164—165°; $Kp_{0,5}$: 128,5° (SCH., M.).

3-Fluor-2.6-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2F$, Formel IV auf S. 246. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt) und Salpetersäure (D: 1,5) auf 3-Fluor-phenol oder 5-Fluor-2-nitro-phenol bei 10—15° und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf, neben anderen Produkten (HODGSON, NIXON, *Soc.* **1928**, 1881; vgl. H., MOORE, *Soc.* **127**, 1602; **1926**, 159). Bei der Einw. von Salpeter-Schwefelsäure auf 3-Fluor-2-nitro-phenol (H., N.; vgl. H., M., *Soc.* **127**, 1602; **1926**, 159). — Nadeln (aus Petroläther). F: 68,5° (H., N.). — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 2.4-Dinitro-resorcin, beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 150° 2.4-Dinitro-1.3-diamino-benzol (H., N.). — $AgC_6H_2O_5N_2F$. Orangerote mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser und in wäßrigem Ammoniak mit tiefgelber Farbe (H., N.).

3-Chlor-2.4-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Cl$, Formel V auf S. 246. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt) und Salpetersäure (D: 1,5) auf 3-Chlor-phenol bei 10—15° und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf, neben anderen Produkten (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 1602). Durch aufeinanderfolgende Einw. von heißer rauchender Schwefelsäure (unter 27% SO_3-Gehalt) und Salpetersäure (D: 1,5) auf 3-Chlor-2-nitro-phenol und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf, neben 3-Chlor-2.6-dinitro-phenol (H., M.). — Krystalle (aus Wasser). F: 138—140°. Löslich in Wasser mit gelber Farbe. — $AgC_6H_2O_5N_2Cl$. Gelb. Unlöslich in wäßrigem Ammoniak (H., M.).

VI. (OH; Cl; NO_2; NO_2) VII. (OH; Cl; NO_2; NO_2) VIII. (OH; NO_2; O_2N; Cl) IX. (NO_2; Cl; O; NO_2; Cl; Cl; NO_2)

5-Chlor-2.4-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Cl$, Formel VI (H 259; E I 128). *B.* Bei allmählichem Eintragen von 3-Chlor-phenol in eine Mischung von rauchender Salpetersäure und Eisessig und nachfolgenden Erwärmen (SANÉ, JOSHI, *Soc.* **125**, 2483). Neben 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol bei der Einw. von Salpeter-Schwefelsäure auf 5-Chlor-2-nitro-phenol oder 3-Chlor-4-nitro-phenol (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 1601). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf eine gekühlte Lösung von 3-Chlor-4-nitro-phenol in rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt) und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf (H., M., *Soc.* **127**, 1603). — Prismen (aus Wasser oder Petroläther). F: 92—93° (H., M.), 92° (S., J.). Mit Wasserdampf flüchtig (H., M.). Löslich in Wasser mit gelber Farbe (H., M.). — Geht beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol allmählich in das Hydrazinsalz des 4.6-Dinitro-3-hydrazino-phenols über (BORSCHE, *B.* **54**, 676). Liefert beim Erhitzen mit p-Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin auf dem Wasserbad 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (S., J.). — $AgC_6H_2O_5N_2Cl$. Gelbes Gel, das langsam krystallin wird (H., M.).

5-Chlor-2.4-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot O\cdot CH_3$ (H 259; E I 128). *B.* Zur Bildung aus 4.6-Dichlor-1,3-dinitro-benzol und Natriummethylat vgl. HOLLEMAN, *R.* **39**, 456. Neben 4.6-Dinitro-resorcin-dimethyläther bei kurzem Erwärmen von 5-Chlor-1.2.4-trinitro-benzol mit 1 Mol Natriummethylat-Lösung (VAN DE VLIET, *R.* **43**, 623). — Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 105° (H.; VAN DE V.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriummethylat bei 0°, 10°, 15°, 20° und 25°: LORANG, *R.* **46**, 900.

5-Chlor-2.4-dinitro-phenetol $C_8H_7O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 259). Zur Bildung durch Nitrierung von 5-Chlor-2-nitro-phenetol vgl. LORANG, *R.* **47**, 188. — Krystalle (aus Alkohol). F: 112°. 200 cm³ Alkohol lösen bei 0° 0,45 g, bei 25° 1,4 g (L., *R.* **46**, 896). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriumäthylat bei 0°, 10°, 15°, 20° und 25°: L., *R.* **46**, 896.

5.5'-Dichlor-2.4.2'.4'-tetranitro-diphenyläther $C_{12}H_4O_9N_4Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot O\cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol beim Erhitzen von 4.6-Dinitro-resorcin mit der doppelten Menge p-Toluolsulfochlorid in Diäthylanilin und nachfolgenden Zersetzen mit verd. Salzsäure (BORSCHE, FESKE, *B.* **61**, 701). — Krystalle. F: 232—234°. Unlöslich in siedendem Methanol.

6-Chlor-2.4-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Cl$, Formel VII (H 259; E I 128). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf 2.4-Dinitro-phenol in verd. Salzsäure bei 15—20° (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 199). Beim Verkochen von diazotiertem 6-Chlor-2.4-dinitro-anilin in schwefelsaurer Lösung (S., CH.). — F: 96°.

6-Chlor-2.4-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot O\cdot CH_3$ (H 260). *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Natriummethylat-Lösung auf 4.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (HOLLEMAN, *R.* **39**, 462) oder auf 6-Chlor-1.2.4-trinitro-benzol (VAN DE VLIET, *R.* **43**, 623). — Tafeln (aus Alkohol). F: 37° (H.; VAN DE V.). — Liefert beim Kochen mit 2 Mol Natriummethylat-Lösung ein braunes, bei ca. 105° schmelzendes Produkt (wahrscheinlich eine Azoxy-Verbindung) (VAN DE V.).

4-Chlor-2.5-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Cl$, Formel VIII auf S. 247. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dinitro-phenol mit Antimonpentachlorid im Chlorstrom auf 105—110°, neben wenig 6-Chlor-2.5-dinitro-phenol (?) (HOLLEMAN, *R.* **39**, 453). — Tafeln (aus Alkohol). F: 118—119°. Unlöslich in Petroläther.

4.4'.6'-Trichlor-2.5.3'-trinitro-diphenyläther $C_{12}H_4O_7N_3Cl_3$, Formel IX auf S. 247. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) und rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) auf 2.4.4'-Trichlor-diphenyläther oder 4.4'.6'-Trichlor-2.3'-dinitro-diphenyläther unterhalb 50° (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 521). — Gelblichgrüne Blättchen (aus Alkohol). F: 155—157°. — Gibt mit kaltem Piperidin eine purpurrote Lösung, mit siedendem Piperidin 4.6-Dichlor-3-nitro-phenol und N-[4-Chlor-2.5-dinitro-phenyl]-piperidin.

6-Chlor-2.5-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Cl$, Formel X. *B.* Entsteht wahrscheinlich in geringer Menge beim Erhitzen von 2.5-Dinitro-phenol mit Antimonpentachlorid im Chlorstrom auf 105—110°, neben 4-Chlor-2.5-dinitro-phenol (HOLLEMAN, *R.* **39**, 453). — Löslich in Petroläther.

3-Chlor-2.6-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Cl$, Formel XI. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt) und Salpetersäure (D: 1,5) auf 3-Chlor-phenol, 3-Chlor-2-nitro-phenol oder 5-Chlor-2-nitro-phenol und Hydrolyse der Reaktionsprodukte mit Wasserdampf, neben anderen Produkten (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 1602; **1926**, 159). Neben 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol bei der Einw. von Salpeter-Schwefelsäure auf 3-Chlor-2-nitro-phenol (H., M., *Soc.* **127**, 1602). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 114,5° (H., M., *Soc.* **127**, 1602). Löslich in Wasser mit gelber Farbe (H., M., *Soc.* **127**, 1603). Mit Wasserdampf flüchtig (H., M., *Soc.* **127**, 1602). — $AgC_6H_2O_5N_2Cl$. Rote Krystalle. Leicht löslich in Wasser und wäßrigem Ammoniak (H., M. *Soc.* **127**, 1603).

X. (OH; Cl; NO_2; O_2N) XI. (OH; O_2N; NO_2; Cl) XII. (OH; O_2N; NO_2; Cl) XIII. (OH; NO_2; Cl; Cl; NO_2)

3-Chlor-2.6-dinitro-phenol hat vermutlich auch in einer bei 112—114° schmelzenden Verbindung vorgelegen, die BORSCHE, FESKE (*B.* **61**, 698) durch Erhitzen von „[2.x-Dinitro-3-oxy-phenyl]-pyridiniumbetain" $C_{11}H_7O_5N_3$ (s. bei Pyridin, Syst. Nr. 3051) mit Chlorwasserstoff-Eisessig auf 145° erhielten.

3-Chlor-2.6-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot O\cdot CH_3$ (vgl. H 260). *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Natriummethylat-Lösung auf 2.4-Dichlor-1.3-dinitro-benzol in der Siedehitze (HOLLEMAN, *R.* **39**, 459; vgl. VAN DE VLIET, *R.* **43**, 625) oder auf 4-Chlor-1.2.3-trinitro-benzol bei Zimmertemperatur (VAN DE V., *R.* **43**, 624). — Blättchen (aus Alkohol). F: 101° (VAN DE V.), 101—102° (H.). — Liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur 2.4-Dinitro-1.3-diamino-benzol (H.).

4-Chlor-2.6-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Cl$, Formel XII (H 260; E I 128). *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-2.6-dinitro-anisol mit überschüssigem Pyridin (KOHN, KRAMER, *M.* **49**, 155). Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von 4-Chlor-anilin in verd. Salzsäure und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad (RINKES, *R.* **46**, 506; vgl. VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433). — Über die Existenz einer metastabilen Form vgl. SCHAUM, *A.* **462**, 206. — F: 80,5° (R.), 79° (Ko., KR.).

4-Chlor-2.6-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot O\cdot CH_3$ (H 260). *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Natriummethylat-Lösung auf 2.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (HOLLEMAN, *R.* **49**, 459) oder 5-Chlor-1.2.3-trinitro-benzol (VAN DE VLIET, *R.* **43**, 622) auf dem Wasserbad. Durch Nitrierung von 4-Chlor-anisol mit Salpeter-Schwefelsäure (KOHN, KRAMER, *M.* **49**, 154). — Tafeln (aus Alkohol). F: 64° (Ko., KR.), 65° (VAN DE V.), 66° (H.). — Gibt mit Natriummethylat-Lösung eine tiefviolette Färbung (VAN DE V.). Liefert beim Kochen mit Piperidin N-[4-Chlor-2.6-dinitro-phenyl]-piperidin (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 521). Beim Kochen mit überschüssigem Pyridin entsteht 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol (Ko., KR.).

3.5-Dichlor-2.4-dinitro-phenol $C_6H_2O_5N_2Cl_2$, Formel XIII. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol mit Acetamid und wasserfreiem Natriumacetat auf ca. 160° (BORSCHE, TRAUTNER, *A.* **447**, 9). — Gelbe Tafeln (aus Wasser). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol.

3.5-Dichlor-2.4-dinitro-anisol $C_7H_4O_5N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol mit 1 Mol Natriummethylat-Lösung (HÜFFER, *R.* **40**, 460). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 3.5-Dichlor-anisol (HOLLEMAN bei HÜ., *R.* **40**, 460 Anm.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148,5—149,5°.

3.5 - Dichlor - 2.4 - dinitro - diphenyläther $C_{12}H_6O_5N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Kochen von 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol mit 1 Mol Natriumphenolat in trocknem Äther (BORSCHE, TRAUTNER, *A.* **447**, 10). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

3.6-Dichlor-2.4-dinitro-phenol $C_6H_2O_5N_2Cl_2$, Formel XIV. *B.* Bei der Nitrierung von 2.5-Dichlor-phenol mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,4) in Chloroform unter Kühlung (FRIES, *A.* **454**, 247; BUCHLER, Dissert. [Braunschweig 1925], S. 74). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol). F: 146°.

3.6-Dichlor-2.4-dinitro-anisol $C_7H_4O_5N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Natriummethylat-Lösung auf 2.4.5-Trichlor-1.3-dinitro-benzol, neben 3.4-Dichlor-2.6-dinitro-anisol (HÜFFER, *R.* **40**, 463). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 2.5-Dichlor-anisol unter Kühlung mit Wasser (HOLLEMAN bei HÜ., *R.* **40**, 463 Anm.). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 58—59° (Ho.).

5.6-Dichlor-2.4-dinitro-anisol $C_7H_4O_5N_2Cl_2$, Formel XV. *B.* Beim Behandeln von 4.5.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol mit 1 Mol Natriummethylat-Lösung (HÜFFER, *R.* **40**, 462). — Blättchen (aus Alkohol). F: 69—70°.

3.4-Dichlor-2.6-dinitro-anisol $C_7H_4O_5N_2Cl_2$, Formel XVI. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Natriummethylat-Lösung auf 2.4.5-Trichlor-1.3-dinitro-benzol, neben 3.6-Dichlor-2.4-dinitro-anisol (HÜFFER, *R.* **40**, 463). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 3.4-Dichlor-anisol unter Kühlung mit Wasser (HOLLEMAN bei HÜ., *R.* **40**, 464 Anm. 1). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 65—66° (Ho.).

XIV.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.
OH; Cl, NO_2, Cl, NO_2	$O \cdot CH_3$; Cl, NO_2, Cl, NO_2	$O \cdot CH_3$; O_2N, NO_2, Cl, Cl	$O \cdot CH_3$; O_2N, NO_2, Cl, Cl, Cl	OH; Cl, Cl, O_2N, NO_2, Cl

4.5 (oder 4.6)-Dichlor-2.3-dinitro-anisol oder 2.5-Dichlor-3.4-dinitro-anisol $C_7H_4O_5N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben viel 3.5.6-Trichlor-2-nitro-anisol bei der Einw. von 1 Mol Natriummethylat-Lösung auf 3.4.6-Trichlor-1.2-dinitro-benzol (HÜFFER, *R.* **40**, 466). — Prismen (aus Alkohol). F: 138—140°.

3.4.5-Trichlor-2.6-dinitro-anisol $C_7H_3O_5N_2Cl_3$, Formel XVII. *B.* Bei der Einw. von Salpeter-Schwefelsäure auf 3.4.5-Trichlor-anisol (KOHN, KRAMER, *M.* **49**, 167). — Prismen (aus Alkohol). F: 95—96°.

2.4.6-Trichlor-3.5-dinitro-phenol $C_6HO_5N_2Cl_3$, Formel XVIII. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von 2.4.6-Trichlor-3.5-dinitro-anisol mit konz. Schwefelsäure auf 185° (KOHN, HELLER, *M.* **46**, 95). — Krystalle (aus Wasser). F: 165—167°. — Kaliumsalz. Goldgelb.

2.4.6-Trichlor-3.5-dinitro-anisol $C_7H_3O_5N_2Cl_3 = (O_2N)_2C_6Cl_3 \cdot O \cdot CH_3$ (H 261). *B.* Beim Nitrieren von 2.4.6-Trichlor-anisol mit kalter Salpeter-Schwefelsäure (KOHN, HELLER, *M.* **46**, 95). — F: 94—95°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 185° 2.4.6-Trichlor-3.5-dinitro-phenol.

3-Brom-2.4-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt) und Salpetersäure (D: 1,5) auf 3-Brom-phenol bei 10—15° und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf, neben anderen Produkten (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 159; vgl. H., M., *Soc.* **127**, 1602). Durch aufeinanderfolgende Einw. von heißer rauchender Schwefelsäure (unter 27% SO_3-Gehalt) und Salpetersäure (D: 1,5) auf 3-Brom-2-nitro-phenol und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf, neben 3-Brom-2.6-dinitro-phenol (H., M.). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 175°. Leicht löslich in Wasser. — Liefert bei weiterer Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenol. Gibt beim Kochen mit Natronlauge 2.4-Dinitro-resorcin, beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 150° 2.4-Dinitro-1.3-diamino-benzol. — $AgC_6H_2O_5N_2Br$. Gelbe Krystalle. Unlöslich in Ammoniak (H., M.).

(Formel: OH; NO_2, Br, NO_2)

5-Brom-2.4-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Br$, s. nebenstehende Formel (H 261). *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 4.6-Dibrom-1.3-dinitro-benzol mit Natriumcarbonat-Lösung (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 159). Bei allmählicher Einw. von 3-Brom-phenol auf eine Mischung von 90,5%iger Salpetersäure und Eisessig, neben wenig 5-Brom-2-nitro-phenol (H., M.). Neben 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenol bei der Einw. von Salpeter-Schwefelsäure auf 5-Brom-2-nitro-phenol oder 3-Brom-4-nitro-phenol (H., M.). — F: 92°. Löslich in Wasser. — Liefert bei der Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenol. — Silbersalz. Wird

(Formel: OH; NO_2, Br, NO_2)

aus einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als gelber gelatinöser Niederschlag gefällt; dieser geht beim Aufbewahren oder Reiben mit dem Glasstab in eine rote, krystalline Form über, die ihrerseits durch wäßriges Ammoniak in eine gelbe krystalline Form umgewandelt wird (H., M.).

6-Brom-2.4-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Br$, s. nebenstehende Formel (H 261; E I 128). *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenol und Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 684 Anm. 4). Bei der Einw. von verd. Salpetersäure auf 6-Brom-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) bei 95° (SAKELLARIOS, *B.* **55**, 2850). Bei der Einw. von Brom in Wasser auf 4.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(2) in der Wärme (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 310) oder auf deren Natriumsalz bei Zimmertemperatur (MARQUEYROL, CARRÉ, *Bl.* [4] **27**, 133; KING, *Soc.* **119**, 2116). — F: 118,5° (S.; K.), 118° (D., BH.; M., C.). — Liefert beim Erhitzen mit p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Sodalösung p-Toluolsulfonsäure-[6-brom-2.4-dinitro-phenylester], in Gegenwart von Diäthylanilin 4-Chlor-5-brom-1.3-dinitro-benzol (SANÉ, JOSHI, *Soc.* **125**, 2482).

OH, Br, NO_2, NO_2

6-Brom-2.4-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot O\cdot CH_3$ (H 262). *B.* Aus 6-Brom-2.4-dinitro-phenol und Diazomethan (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 684 Anm. 4). Beim Kochen von 3-Brom-anissäure mit Salpeter-Schwefelsäure (VAN ALPHEN, *R.* **48**, 1114). Bei der Einw. von Salpeter-Schwefelsäure auf 5.5'-Dibrom-3.3'-dinitro-4.4'-dimethoxy-benzil bei Zimmertemperatur (VAN A.). — F: 47° (VAN A.). — Liefert beim Erwärmen mit Hydroxylamin in Alkohol N-[6-Brom-2.4-dinitro-phenyl]-hydroxylamin (B., F.).

3-Brom-2.6-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt) und Salpetersäure (D: 1,5) auf 3-Brom-phenol, 3-Brom-2-nitro-phenol oder 5-Brom-2-nitro-phenol und Hydrolyse der Reaktionsprodukte mit Wasserdampf, neben anderen Produkten (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 159; vgl. H., M., *Soc.* **127**, 1602). Neben 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenol bei der Einw. von Salpeter-Schwefelsäure auf 3-Brom-2-nitro-phenol (H., M.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 131°. Schwer löslich in Wasser. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert bei weiterer Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenol. Liefert beim Kochen mit wäßriger Natronlauge 2.4-Dinitro-resorcin, beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 150° 2.4-Dinitro-1.3-diamino-benzol. — $AgC_6H_2O_5N_2Br$. Rote Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak (H., M.).

OH, O_2N, NO_2, Br

4-Brom-2.6-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2Br$, s. nebenstehende Formel (H 262; E I 129). *B.* Zur Bildung bei der Einw. von Salpetersäure auf 4-Fluor-1-brom-benzol vgl. VAN HOVE, *Bl. Acad. Belg.* **12**, 816; *C.* **1927** I, 884. Bei der Einw. von Brom auf 2.6-Dinitro-phenol in alkoh. Suspension (FROMM, EBERT, *J. pr.* [2] **108**, 75). Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 2.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4) oder deren Alkalisalze in Wasser (MARQUEYROL, CARRÉ, *Bl.* [4] **27**, 135; KING, *Soc.* **119**, 2115) oder in verd. Essigsäure (SAKELLARIOS, *B.* **55**, 2852) bei Zimmertemperatur. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Eisessig). F: 74° (VAN H.), 77—78° (K.), 78° (F., E.; S.), 83° (M., C.).

OH, O_2N, NO_2, Br

4-Brom-2.6-dinitro-anisol $C_7H_5O_5N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot O\cdot CH_3$ (H 262). *B.* Bei der Nitrierung von 4-Brom-2-nitro-anisol mit Salpeter-Schwefelsäure (KOHN, KARLIN, *M.* **48**, 616). Zur Bildung nach MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73** [1898], 687 vgl. FROMM, EBERT, *J. pr.* [2] **108**, 76. — Nadeln (aus Methanol). F: 88° (F., E.), 85—85,5° (Ko., KA.).

3-Chlor-5-brom-2.4-dinitro-phenol $C_6H_2O_5N_2ClBr$, Formel I auf S. 251. *B.* Beim Erwärmen von 3-Chlor-5-brom-2.4-dinitro-anisol mit konz. Schwefelsäure auf 180—190° (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 370). — Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 97° (korr.).

3-Chlor-5-brom-2.4-dinitro-anisol $C_7H_4O_5N_2ClBr = (O_2N)_2C_6HClBr\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Nitrierung von 5-Chlor-3-brom-anisol mit rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 370). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (korr.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 180—190° 3-Chlor-5-brom-2.4-dinitro-phenol.

4.6-Dichlor-2-brom-3.5-dinitro-phenol $C_6HO_5N_2Cl_2Br$, Formel II auf S. 251. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 4.6-Dichlor-2-brom-3.5-dinitro-anisol in Eisessig mit 66%iger Bromwasserstoffsäure (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 591). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 170—171°.

4.6-Dichlor-2-brom-3.5-dinitro-anisol $C_7H_3O_5N_2Cl_2Br = (O_2N)_2C_6Cl_2Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Nitrierung von 4.6-Dichlor-2-brom-anisol mit Salpeter-Schwefelsäure unter Kühlung (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 591). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°.

2.6-Dichlor-4-brom-3.5-dinitro-phenol $C_6HO_5N_2Cl_2Br$, Formel III. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 2.6-Dichlor-4-brom-3.5-dinitro-anisol in Eisessig mit 66%iger Bromwasserstoffsäure (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 585). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 170—172°.

2.6-Dichlor-4-brom-3.5-dinitro-anisol $C_7H_3O_5N_2Cl_2Br = (O_2N)_2C_6Cl_2Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Nitrierung von 2.6-Dichlor-4-brom-anisol mit Salpeter-Schwefelsäure unter Kühlung (KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 585). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 122—123°.

3.5-Dibrom-2.4 (oder 2.6)-dinitro-phenol $C_6H_2O_5N_2Br_2$, Formel IV oder V (vgl. H 262). *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-2.4(oder 2.6)-dinitro-anisol mit konz. Schwefelsäure auf 180—190° (KOHN, HELLER, *M.* **46**, 93). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 146—147°.

I. OH; NO_2; Cl; Br; NO_2 II. OH; Cl; Br; O_2N; NO_2; Cl III. OH; Cl; Cl; O_2N; NO_2; Br IV. OH; NO_2; Br; Br; NO_2

3.5-Dibrom-2.4 (oder 2.6)-dinitro-anisol $C_7H_4O_5N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6HBr_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Nitrierung von 3.5-Dibrom-anisol mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung (KOHN, HELLER, *M.* **46**, 93). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180—190° 3.5-Dibrom-2.4 (oder -2.6)-dinitro-phenol. Gibt beim Kochen mit einem großen Überschuß von Anilin 2.4 (oder 2.6)-Dinitro-3.5-dianilino-anisol.

V. OH; O_2N; NO_2; Br; Br VI. OH; Cl; NO_2; Br; Br; NO_2 VII. $O\cdot CH_3$; O_2N; NO_2; Cl; Br; Br VIII. OH; O_2N; NO_2; Br; Br; Cl

6-Chlor-3.5-dibrom-2.4-dinitro-phenol $C_6HO_5N_2ClBr_2$, Formel VI. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 6-Chlor-3.5-dibrom-2.4-dinitro-anisol in Eisessig mit 66%iger Bromwasserstoffsäure (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 239). — Nadeln (aus Ligroin). F: 155—157° (korr.).

6-Chlor-3.5-dibrom-2.4-dinitro-anisol $C_7H_3O_5N_2ClBr_2 = (O_2N)_2C_6ClBr_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Nitrierung von 2-Chlor-3.5-dibrom-anisol mit Salpeter-Schwefelsäure unter Eiskühlung (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 238). — Krystalle (aus Ligroin). F: 125° (korr.).

5-Chlor-3.4-dibrom-2.6-dinitro-anisol $C_7H_3O_5N_2ClBr_2$, Formel VII. *B.* Bei der Nitrierung von 5-Chlor-3.4-dibrom-anisol mit Salpeter-Schwefelsäure unter Eiskühlung (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 375). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100—101° (korr.).

4-Chlor-3.5-dibrom-2.6-dinitro-phenol $C_6HO_5N_2ClBr_2$, Formel VIII. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-3.5-dibrom-2.6-dinitro-anisol mit 66%iger Bromwasserstoffsäure in Eisessig-Lösung (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 234) oder mit überschüssigem Pyridin (Ko., KRAMER, *M.* **49**, 154). — Hellgelbe Prismen (aus Ligroin). F: 146—147° (Ko., KR.), 149° (korr.) (Ko., D.).

4-Chlor-3.5-dibrom-2.6-dinitro-anisol $C_7H_3O_5N_2ClBr_2 = (O_2N)_2C_6ClBr_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Nitrierung von 4-Chlor-3.5-dibrom-anisol mit Salpeter-Schwefelsäure unter Eiskühlung (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 233; Ko., KRAMER, *M.* **49**, 154). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 128—129° (korr.) (Ko., D.). — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Pyridin 4-Chlor-3.5-dibrom-2.6-dinitro-phenol (Ko., KR.).

IX. OH; Cl; Br; O_2N; NO_2; Br X. OH; Br; Br; O_2N; NO_2; Cl XI. $O\cdot CH_3$; Br; NO_2; Br; Br; NO_2 XII. OH; O_2N; NO_2; Br; Br; Br

6-Chlor-2.4-dibrom-3.5-dinitro-phenol $C_6HO_5N_2ClBr_2$, Formel IX. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 6-Chlor-2.4-dibrom-3.5-dinitro-anisol in Eisessig mit rauchender Bromwasserstoffsäure (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 357). — Prismen (aus Alkohol). F: 180—181°.

6-Chlor-2.4-dibrom-3.5-dinitro-anisol $C_7H_3O_5N_2ClBr_2 = (O_2N)_2C_6ClBr_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Nitrierung von 6-Chlor-2.4-dibrom-anisol mit Salpeter-Schwefelsäure unter Kühlung (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 357). — Krystalle (aus Alkohol). F: 128—129°.

4-Chlor-2.6-dibrom-3.5-dinitro-phenol $C_6HO_5N_2ClBr_2$, Formel X. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 4-Chlor-2.6-dibrom-3.5-dinitro-anisol in Eisessig mit 66%iger Bromwasserstoffsäure (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 108). — Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 191° (korr.). — Das Kaliumsalz ist gelb.

4-Chlor-2.6-dibrom-3.5-dinitro-anisol $C_7H_3O_5N_2ClBr_2 = (O_2N)_2C_6ClBr_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Nitrierung von 4-Chlor-2.6-dibrom-anisol mit Salpeter-Schwefelsäure unter Kühlung (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146° (korr.).

3.5.6-Tribrom-2.4-dinitro-anisol $C_7H_3O_5N_2Br_3$, Formel XI auf S. 251. *B.* Bei der Nitrierung von 2.3.5-Tribrom-anisol mit Salpeter-Schwefelsäure unter Eiskühlung (KOHN, KARLIN, *M.* **48**, 607). — Prismen (aus Alkohol). F: 141—142° (korr.).

3.4.5-Tribrom-2.6-dinitro-phenol $C_6HO_5N_2Br_3$, Formel XII auf S. 251. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 3.4.5-Tribrom-2.6-dinitro-anisol in Eisessig mit 66%iger Bromwasserstoffsäure (KOHN, KARLIN, *M.* **48**, 610). — Krystalle (aus Ligroin). F: 135—136° (korr.).

3.4.5-Tribrom-2.6-dinitro-anisol $C_7H_3O_5N_2Br_3 = (O_2N)_2C_6Br_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Nitrierung von 3.4.5-Tribrom-anisol mit rauchender Salpetersäure unter gelindem Erwärmen (KOHN, SOLTÉSZ, *M.* **46**, 250) oder mit Salpeter-Schwefelsäure unter Kühlung (KO., KARLIN, *M.* **48**, 609). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127° (korr.) (KO., S.).

2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-phenol $C_6HO_5N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel (H 263). *B.* Beim Kochen einer Lösung von 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitroanisol in Eisessig mit rauchender Bromwasserstoffsäure (KOHN, STRASSMANN, *M.* **45**, 602). Beim Einleiten von Stickoxyden in eine salzsaure Lösung von 2.4.6-Tribrom-anilin und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad (VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433). — Gelbe Plättchen. F: 195° (V., KR.), 196° (KO., ST.).

OH
Br · · Br
O_2N · · NO_2
Br

2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-anisol $C_7H_3O_5N_2Br_3 = (O_2N)_2C_6Br_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Nitrierung von 2.4.6-Tribrom-anisol mit Salpeter-Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (KOHN, STRASSMANN, *M.* **45**, 601). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148°.

5-Jod-2.4-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2I$, Formel I. *B.* Neben anderen Produkten bei allmählichem Eintragen von 3-Jod-phenol in eine Mischung von 90,5%iger Salpetersäure und Eisessig (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1927**, 634; vgl. H., M., *Soc.* **1926**, 158) oder bei der Einw. von Salpeter-Schwefelsäure auf 5-Jod-2-nitro-phenol oder 3-Jod-4-nitro-phenol (H., M., *Soc.* **1927**, 631). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther) oder Tafeln (aus Wasser). F: 98°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt) und Salpetersäure (D: 1,5) und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf 3-Jod-2.4.6-trinitro-phenol. Bei längerem Kochen mit wäßriger Kalilauge erhält man 4.6-Dinitro-resorcin. — $AgC_6H_2O_5N_2I$. Hellgelber gelatinöser Niederschlag, der sich beim Umkrystallisieren aus Wasser in goldgelbe Nadeln, beim trocknen Aufbewahren in eine rotstichige krystalline Modifikation umwandelt. Leicht löslich in Wasser, löslich in wäßrigem Ammoniak (H., M.).

6-Jod-2.4-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2I$, Formel II (H 263; E I 129). *B.* Bei der Einw. von Salpeter-Schwefelsäure auf 2-Jod-phenol oder 6-Jod-2-nitro-phenol (HODGSON, *Soc.* **1927**, 1142, 1143; vgl. H., MOORE, *Soc.* **127**, 1601). Durch Jodierung von 2.4-Dinitro-phenol mit Jod und Jodsäure (VORLÄNDER, *B.* **48**, 916). Bei der Einw. von 10%iger Essigsäure auf 4-Jodo-1.3-dinitro-benzol (V.).

I. OH; NO_2; I; NO_2
II. OH; I; NO_2; NO_2
III. OH; NO_2; O_2N; I
IV. OH; O_2N; NO_2; I
V. OH; O_2N; NO_2; I

4-Jod-2.5-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2I$, Formel III (H 263). *B.* Bei der Behandlung von diazotiertem 2.5-Dinitro-4-amino-phenol mit Kaliumjodid in saurer Lösung (GIRARD, *Bl.* [4] **35**, 776). — Citronengelbe Blättchen (aus Wasser). F: 112°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig.

3-Jod-2.6-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2I$, Formel IV. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt) und Salpetersäure (D: 1,5) auf 3-Jod-phenol, 3-Jod-2-nitro-phenol oder 5-Jod-2-nitro-phenol unterhalb 0° und Hydrolyse der Reaktionsprodukte mit Wasserdampf, neben anderen Produkten (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1927**, 634; vgl. H., M., *Soc.* **127**, 1602; **1926**, 159). Neben 3-Jod-2.4.6-trinitro-phenol bei der Einw. von Salpeter-Schwefelsäure auf 3-Jod-2-nitro-phenol (H., M.). — Nadeln (aus Wasser, verd. Essigsäure oder Petroläther). F: 151—152°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löst sich in Wasser und Alkohol mit gelber, in wäßr. Alkalien mit dunkelgelber Farbe. — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit rauchender Schwefelsäure (27% SO_3-Gehalt) und Salpetersäure (D: 1,5) und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf 3-Jod-2.4.6-trinitro-phenol. Färbt sich bei der Einw. von Ammoniak gelb. — Silbersalz. Hellorangerote Nadeln. Schwer löslich in wäßrigem Ammoniak und heißem Wasser (H., M.).

4-Jod-2.6-dinitro-phenol $C_6H_3O_5N_2I$, Formel V (H 264). *B.* Bei der Einw. von Salpeter-Schwefelsäure auf 4-Jod-phenol oder 4-Jod-2-nitro-phenol (HODGSON, *Soc.* **1927**, 1142; vgl. H., MOORE, *Soc.* **127**, 1601).

5-Jod-2.4 (oder 2.6)-dinitro-phenetol $C_8H_7O_5N_2I = (O_2N)_2C_6H_2I\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 5-Jod-2-nitro-phenetol unterhalb 16° (APOSTOLO, *G.* **51** II, 397). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Wird bei der Behandlung mit einer Mischung aus rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (30% SO_3-Gehalt) bei 80° nicht verändert.

OH; I·, ·I; O_2N·, ·NO_2; I — VI.
O·CH_3; ·NO_2; ON·; NO_2 — VII.
O·CH_3; ·NO_2; O_2N·, ·NO_2 — VIII.
OH; O_2N·, ·NO_2; ·NO_2 — IX.
OH; ·NO_2; O_2N·; NO_2 — X.

2.4.6-Trijod-3.5-dinitro-phenol $C_6HO_5N_2I_3$, Formel VI. *B.* Bei allmählicher Einw. einer Mischung von Kaliumjodid und Kaliumjodat auf 4.6-Dinitro-salicylsäure in Wasser bei 50° (KRISHNA, POPE, *Soc.* **121**, 800). — Plättchen (aus Benzol oder Toluol). F: 165°. — Kaliumsalz. Rote Nadeln.

5-Nitroso-2.4-dinitro-anisol $C_7H_5O_6N_3$, Formel VII. *B.* Bei der Oxydation von N-[4.6-Dinitro-3-methoxy-phenyl]-hydroxylamin mit Chromessigsäure unter Eiskühlung (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 818). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 158° (unter Grünfärbung). [TREWENDT]

Methyl-[2.3.5-trinitro-phenyl]-äther, 2.3.5-Trinitro-anisol $C_7H_5O_7N_3$, Formel VIII (H 264; E I 129). E: 106,8° (DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **38**, 68; *C.* **1929** II, 1790). Löslichkeit in Wasser bei 18°, 50° und 100° und in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei 25°: D. — Löst sich in Pyridin mit roter Farbe unter Wärmeentwicklung und Bildung einer Verbindung, die von Wasser teilweise mit orangeroter Farbe aufgenommen wird.

2.3.6-Trinitro-phenol $C_6H_3O_7N_3$, Formel IX (H 265; E I 129). — $[Cr(NH_3)_6](C_6H_2O_7N_3)_3$. Orangefarbener amorpher Niederschlag (KING, *Soc.* **125**, 1334). Färbt sich bei 100° infolge Zersetzung erst rot, dann braun. — $[CrCl(NH_3)_5](C_6H_2O_7N_3)_2$. Hellroter amorpher Niederschlag (K.).

2.4.5-Trinitro-phenol $C_6H_3O_7N_3$, Formel X (H 265). *B.* Bei der Einw. eines Gemisches aus Nitrosylschwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf 2-Nitro-phenol, neben 2.5-Dinitrophenol (VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* **47**, 145; vgl. jedoch RINKES, *R.* **45**, 845).

Methyl-[2.4.5-trinitro-phenyl]-äther, 2.4.5-Trinitro-anisol $C_7H_5O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot CH_3$ (E I 129). *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von 4.6-Dinitro-3-hydroxylamino-anisol mit Salpetersäure (D: 1,52) auf dem Wasserbad (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 818). — Dunkelgelbe Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 104°.

2.4.5.2'.4'-Pentanitro-diphenyläther $C_{12}H_5O_{11}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von 4.6-Dinitro-3-hydroxylamino-diphenyläther mit Salpetersäure (D: 1,52) auf dem Wasserbad (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 819). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 186,5°.

O_2N; NO_2; O_2N·, ·O·, ·NO_2; NO_2

2.4.6-Trinitro-phenol, Pikrinsäure (Mélinite, Lyddit, Pertit, Shimose) $C_6H_3O_7N_3$, s. nebenstehende Formel (H 265; E I 129). Literatur über Pikrinsäure als Sprengstoff s. im Artikel 2.4.6-Trinitro-toluol (E II **5**, 268). Entwicklungsgeschichte der Pikrinsäure und ihrer Anwendung als Sprengstoff: MARSHALL, *Chem. and Ind.* **44**, 4; *C.* **1925** I, 1550.

OH; O_2N·, ·NO_2; NO_2

Bildung und Darstellung.

B. Zur Bildung bei der Nitrierung von Benzol in Gegenwart von Quecksilber(II)-nitrat nach WOLFFENSTEIN, BÖTERS (H 266; E I 129) vgl. VIGNON, *Bl.* [4] **27**, 547; DESVERGNES, *Chim. et Ind.* **22**, 451; *C.* **1929** II, 2730; s. a. DAVIS, Mitarb., *Am. Soc.* **43**, 594. Pikrinsäure entsteht in geringer Menge beim Aufbewahren von Benzol mit technischem Stickstofftetroxyd (SCHAARSCHMIDT, SMOLLA, *B.* **57**, 39) oder beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen Benzol und Stickstoffdioxyd im Rohr auf 80°, neben anderen Produkten (WIELAND, *B.* **54**, 1778). Beim Kochen von Pikrylchlorid mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol, neben Pikramid (BORSCHE, *B.* **56**, 1939). Nach KRAUZ, TUREK (*Z. Schieß-Sprengstoffw.* **20**, **50**; *C.* **1925** II, 376) bildet sich Pikrinsäure neben 2.4.6-Trinitro-benzoesäure bei der Belichtung

von 2.4.6-Trinitro-toluol; diese Angabe wird von WICHERT, DONAT (*Z. Schieß-Sprengstoffw.* **20**, 69; *C.* **1925** II, 702), Anonymus (*Jber. chem. tech. Reichsanst.* **4** [1924/1925], 89) und LODATI (*Giorn. Chim. ind. appl.* **7**, 572; *C.* **1926** I, 1493) bestritten. Über das Auftreten von geringen Mengen Pikrinsäure beim Erhitzen von Toluol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit verd. Salpetersäure unter Sauerstoffdruck vgl. ASKENASY, ELÖD, *A.* **461**, 117, 125.

Zur Bildung aus Phenol, konz. Schwefelsäure und Salpetersäure vgl. MARQUEYROL, CARRÉ, LORIETTE, *Bl.* [4] **27**, 143; DOLL, *Bl.* [4] **27**, 370; QVIST, *Fr.* **68**, 259, 263, 267. Bei der Einw. von Stickstoffpentoxyd auf Phenol bei 0° (HAINES, ADKINS, *Am. Soc.* **47**, 1420). Bei der Einw. von Eisen(III)-nitrat und Acetanhydrid auf Phenol bei 70—85° (MENKE, *R.* **44**, 146). Beim Kochen von 2.4.6-Tribrom-phenol mit verd. Salpetersäure (SCHEIDT, *Ž. chim. Promyšl.* **2**/**3**, 1203; *C.* **1927** I, 2466; vgl. a. MAGIDSON, KONOWAL, *Ž. chim. Promyšl.* **4**, 153; *C.* **1927** II, 1993). Neben niedriger nitrierten Phenolen beim Erwärmen von 2-Nitro-phenol mit einer durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Salpetersäure (D: 1,5) erhaltenen Nitrosylschwefelsäure-Lösung auf ca. 30° (RINKES, *R.* **45**, 847). Bei der Nitrierung von 4-Brom-2-nitro-phenol mit Salpeterschwefelsäure in Gegenwart von Essigsäure (KING, *Soc.* **119**, 2115). Aus thiopikrinsaurem Natrium beim Behandeln mit Säuren oder aus Dipikrylsulfid bei der Einw. von alkoh. Kalilauge (THOMAS, BATHIAT, GÉNET, *C. r.* **178**, 1288). Aus 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-diphenyläther beim Behandeln mit Wasser, Alkohol und Methanol (DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] **16**, 205; *C.* **1926** II, 3044). Zur Bildung durch Nitrierung von Sulfonsäuren und Nitrosulfonsäuren des Phenols vgl. MARQUEYROL, CARRÉ, LORIETTE, *Bl.* [4] **27**, 140; KING, *Soc.* **119**, 2105. Aus 3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd durch Einw. von Salpeterschwefelsäure oder aus 3.5-Dinitro-4-oxy-benzaldehyd durch Einw. von 98%iger Salpetersäure bei 5—10° (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 2379). Entsteht aus Methylpikrylnitramin (Tetryl) beim Kochen mit wäßriger Chromsäure in geringer Menge (DAVIS, ALLEN, *Am. Soc.* **46**, 1064) oder bei der Einw. von 94%iger Schwefelsäure bei 120—130° (DESVERGNES, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **8**, 353; *C.* **1927** I, 968; vgl. dazu DA., A.). Beim Erwärmen von Äthylpikrylnitramin mit Wasser oder Pyridin (DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] **16**, 207; *C.* **1926** II, 3043). Durch Einw. von Stickoxyden auf Sulfanilsäure und 4-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.3) in Wasser (DATTA, VARMA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 321; *C.* **1928** I, 491). Aus 4-Äthoxy-phenylarsonsäure beim Kochen mit konz. Salpetersäure oder beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (DE LANGE, *R.* **45**, 53). Über Bildung bei der Oxydation von Huminstoffen aus Steinkohle mit 30%iger Salpetersäure vgl. FRANCIS, WHEELER, *Soc.* **127**, 2243.

Technische Darstellung und Reinigung: A. STETTBACHER, Schieß- und Sprengstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1933], S. 282. — H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 4. Aufl. [Wien 1938], S. 102. — L. VENNIN, E. BURLOT, H. LÉCORCHÉ, Les poudres et explosifs [Paris-Lüttich 1932], S. 434. — Reinigung der technischen Säure durch Umkrystallisieren aus Benzol: BENEDICT, *J. biol. Chem.* **54**, 240. Zur Reinigung über das Natriumsalz sowie durch Krystallisation aus Eisessig vgl. B., *J. biol. Chem.* **82**, 2.

Physikalische Eigenschaften.

Röntgenographische Untersuchung: BREDIG, MÖLLER, *Z. Kr.* **71**, 331. Reine Pikrinsäure ist nur wenig hygroskopisch; die Hygroskopizität nimmt mit dem Grade der Verunreinigung zu (MARSH, *J. ind. eng. Chem.* **14**, 321; *C.* **1922** III, 718). E: ca. 121,1° (WOGRINZ, VÁRI, *Z. Schieß-Sprengstoffw.* **14** [1919], 251), 121,9° (A. STETTBACHER, Schieß- und Sprengstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1933], S. 285). Dampfdruck bei 100°: 0,00364 mm (SIDGWICK, ALDOUS, *Soc.* **119**, 1009). Spezifische Wärme zwischen 0° (0,234 cal/g) und 120° (0,337 cal/g): TAYLOR, RINKENBACH, *Am. Soc.* **46**, 1509. Schmelzwärme: RINKENBACH, HALL, *Am. Soc.* **46**, 2639. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 616,5 kcal/Mol (PÄSSLER in *Landolt-Börnst.* E II, 1649), 619,8 kcal/Mol (TOMIOKA, TAKAHASHI in *Landolt-Börnst.* E III, 2914), 620,5 kcal/Mol (BADOCHE in *Landolt-Börnst.* E III, 2914), 623,7 kcal/Mol (GARNER, ABERNETHY, *Pr. roy. Soc.* [A] **99**, 231; *C.* **1921** III, 866). Absorptionsspektrum in Wasser im sichtbaren Gebiet: ELBS, SCHAAF, *J. pr.* [2] **120**, 28; vor und nach dem Ausbleichen durch Sonnenbestrahlung: BARAT, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 270; *C.* **1927** II, 1692.

Löslichkeit von Pikrinsäure in verschiedenen Lösungsmitteln s. in Tabelle 1 und 2, S. 255. 100 cm³ Wasser lösen bei 22—25° 1,14 g Pikrinsäure (ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569). Ist in flüssigem Schwefeldioxyd zu 38% mit gelber, in flüssigem Ammoniak zu 52% mit roter Farbe löslich (DE CARLI, *G.* **57**, 351). Löslichkeit in wäßr. Lösungen von Natrium- und Bariumchlorid und Magnesiumsulfat bei 25°: SCHREINER, *Z. anorg. Ch.* **138**, 319. Löslichkeit (g in 100 cm³ gesättigter Lösung) bei 20° in Benzol: 7,22, in Alkohol: 7,91, in Aceton: 65,54 (ANGELESCU, COMANESCU, *Koll.-Z.* **44** [1928], 291). Bei 25° lösen 100 g p-Cymol ca. 2,6 g (WHEELER, *Am. Soc.* **42**, 1845), 100 g Glykoldiacetat 46,3 g Pikrinsäure (TAYLOR, RINKENBACH, *Am. Soc.* **48**, 1308). Löslichkeit von Pikrinsäure in wäßr. Lösungen von Glycerin, Mannit, Chloralhydrat, Traubenzucker und Rohrzucker bei 20°: ERDEY-GRÚZ, *Ph. Ch.* **131**, 87. Löslichkeit in verschiedenen binären Lösungsmittelgemischen aus Wasser, Chloroform,

Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Alkohol, Äther und Aceton: ANGELESCU, DUMITRESCU, *Ph. Ch.* **132**, 221; ANGELESCU, COMANESCU; in Benzol-Methanol-Mischung: WEYGAND, MATTHES, *A.* **449**, 58; in Äther-Alkohol-Wasser-Gemischen: HIGHFIELD, *Trans. Faraday Soc.* **22**, 58; *C.* **1926** II, 1515. Kritische Lösungstemperatur in Triphenylmethan: 144,5° (KREMANN, ODELGA, ZAWODSKY, *M.* **42**, 145; RHEINBOLDT, KIRCHEISEN, *J. pr.* [2] **112**, 191).

Tabelle 1. Löslichkeit von Pikrinsäure (g in 100 g Lösungsmittel).

Lösungsmittel	Temperatur								
	9°	16°	16,5°	20°	34°	50°	70°	82°	100°
Wasser[1]	0,979[2])			1,225[4])		2,328[2])		4,691[2])	7,600[2])
Methanol		15,95[2])	16,4[3])			40,25[2])			
Äthylalkohol		6,83[2])		ca. 7[5])		19,72[2])			
96%iger Äthylalkohol		9,2[2])				20,69[2])			
Diäthyläther		2,638[2])		ca. 2[5])	3,96[2])				
Chloroform		2,025[2])		ca. 2,2[5])		5,67[2])			
Tetrachlorkohlenstoff		0,065[2])		ca. 0,09[5])		0,35[2])			
Aceton		123,2[2])				220,5[2])			
Äthylacetat		39,41[2])				68,48[2])			
Schwefelkohlenstoff		0,107[2])			0,18[2])				
Benzol		7,49[2])				29,45[2])	ca. 75[6])		
Toluol		12,24[2])				27,84[2])	ca. 55[6])		

[1]) 100 cm³ Lösungsmittel. — [2]) DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **36** [1927], 225. — [3]) WEYGAND, MATTHES, *A.* **449**, 58. — [4]) ERDEY-GRÚZ, *Ph. Ch.* **131**, 87. — [5]) DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 97. — [6]) KONDAKOW, *Parf. mod.* **19**, 216; *C.* **1927** I, 194.

Tabelle 2. Löslichkeit in Schwefelsäure verschiedener Konzentration.

Schwefelsäure Gew.-%	Pikrinsäure g in 100 cm³ Lösung	Schwefelsäure Gew.-%	Pikrinsäure g in 100 cm³ Lösung
16,4	0,06	59,2	0,8
19,0	0,055	79,8	1,6
26,3	0,08	96,5	8,0
39,8	0,2		

(QVIST, *Fr.* **68**, 265.)

Verteilung zwischen Wasser und Benzin (Kp: 65—70°) bei 17°: WOSNESSENSKI, TSCHMUTOW, Ж. **57**, 346; *C.* **1926** I, 3297; zwischen Wasser und Benzol: SCHULZ, *Koll. Beih.* **21**, 50; *C.* **1925** II, 1840; zwischen Wasser und Benzol in Gegenwart von Natrium- und Bariumchlorid und von Magnesiumsulfat bei 25°: SCHREINER, *Z. anorg. Ch.* **138**, 317; zwischen Wasser und Toluol: SCHILOW, LEPIN, *Ph. Ch.* **101**, 370; SCHULZ; zwischen Wasser und Tetralin bei 25°: HERZ, SCHUFTAN, *Ph. Ch.* **101**, 282. Theoretisches zu früheren Versuchen über die Verteilung von Pikrinsäure zwischen zwei flüssigen Phasen: v. HALBAN, EBERT, *Ph. Ch.* **112**, 396.

Einfluß von Pikrinsäure auf die Löslichkeit von 2.4.6-Trinitro-m-kresol in Wasser: QVIST, *Fr.* **65**, 298. Koagulierende Wirkung wäßr. Pikrinsäure-Lösungen auf Proteine: CIKÁNEK, HAVLÍK, KUBÁNEK, *Bio. Z.* **145**, 101; REINER, PLUHÁŘ, HÁNYŠ, *Bio. Z.* **171**, 157; CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 724.

Über die Gefrierpunktserniedrigung von Pikrinsäure in wäßr. Lösung vgl. v. HALBAN, EBERT, *Ph. Ch.* **112**, 382. Kryoskopisches Verhalten von Pikrinsäure in Eisessig: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 323; in p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] **143**, 371. Einfluß auf den Erstarrungspunkt eines Gemisches aus gleichen Gew.-% Alkohol und Benzol: WRIGHT, *Soc.* **127**, 2337. Thermische Analyse binärer Systeme, die Pikrinsäure enthalten, s. Tabelle 3, S. 256. Thermische Analyse des binären Systems mit 2.4-Dinitro-toluol: WOGRINZ, VÁRI, *Z. Schieß-Sprengstoffw.* **14** [1919], 267; des quasibinären Systems mit Chinon unter Zusatz konstanter Mengen Nitrobenzol: KREMANN, Mitarb., *M.* **43**, 297. Die thermische Analyse des binären Systems mit Bernsteinsäure zeigte kein Eutektikum (KR., ZECHNER, DRAŽIL, *M.* **45**, 356, 361). Pikrinsäure bildet mit 9.10-Dihydro-phenanthren in Alkohol Mischkrystalle

(SCHROETER, MÜLLER, HUANG, *B.* **62**, 651). Thermische Analyse der binären Systeme mit Naphthalin, Anthracen und Phenol s. S. 251, 261, 262 bei den additionellen Verbindungen. Durch thermische Analyse wurde ferner nachgewiesen, daß Pikrinsäure mit folgenden Verbindungen additionelle Verbindungen gibt: mit Methyl-β-naphthyl-äther (GIUA, MARCELLINO, *G.* **50** I, 346, 350, 354); mit Benzhydrol (KR., DRAŽIL, *M.* **45**, 347, 353); mit Triphenylcarbinol (KR., HOHL, MÜLLER, *M.* **42**, 205, 209); mit Hydrochinondimethyläther (GI., M.); mit Acetophenon und mit Benzophenon (KR., MARKTL, *M.* **41**, 65, 73); mit Salicylaldehyd (KR., ZECHNER, *M.* **46**, 179, 191); mit 3-Oxy-benzaldehyd (KR., POGANTSCH, *M.* **44**, 165, 170; RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111**, 261); mit Zimtsäure (KR., ZECHNER, DRAŽIL, *M.* **45**, 363, 367); mit Carbazol (KR., SLOVAK, *M.* **41**, 34, 40) und mit 9-Phenyl-acridin (BASSET, SIMMONS, *Soc.* **119**, 416).

Tabelle 3. Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Eutektika		Komponente	Eutektika	
	Temperatur °	Gew.-% Pikrinsäure		Temperatur °	Gew.-% Pikrinsäure
Stickstofftetroxyd[2])	—13,5	29,4	Fenchon[8])	0	10
Pikrylchlorid[3]) . . .	57,5	31,3	Campher[9]) [10]) . .	71	40
Diphenylmethan[4]) .	22,5	93		66,4	30,5[1])
Triphenylmethan[5]) [6])	86,5	15	Dimethyloxalat[11]) .	38	44
	86	8,5	Tetryl[12])	ca. 76	ca. 43[1])
2.4.6-Trinitro-m-kresol[7])	52,5	ca. 35,6	Azobenzol[13]) . . .	56	32,5
			Succinimid[14]) . . .	79	66,5

[1]) Mol-%. — [2]) PASCAL, *Bl.* [4] **33**, 545. — [3]) JEFREMOW, Ж. **50**, 438; *C.* **1923** III, 380. — [4]) KREMANN, FRITSCH, *M.* **41**, 649. — [5]) KR., ODELGA, ZAWODSKY, *M.* **42**, 144, 145. — [6]) RHEINBOLDT, KIRCHEISEN, *J. pr.* [2] **112**, 190. — [7]) J., TICHOMIROWA, Ж. **59**, 378, 382, 387; *C.* **1928** I, 188; s. a. QVIST, *Fr.* **65**, 297. — [8]) KR., DIETRICH, *M.* **44**, 177, 181. — [9]) KR., ODELGA, *M.* **42**, 152, 158, 159. — [10]) J., *Izv. ross. Akad.* [6] **13** [1919], 271, 768; *C.* **1925** II, 524. — [11]) KR., ZECHNER, DRAŽIL, *M.* **45**, 368, 370, 375. — [12]) J., TICHOMIROWA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 286, 288; *C.* **1927** I, 2628; s. a. RINKENBACH, HALL, *Am. Soc.* **46**, 2638. — [13]) KR., ZECHNER, WEBER, *M.* **45**, 306, 310. — [14]) KR., DIETRICH, *M.* **44**, 154, 162.

Ebullioskopisches Verhalten in Dichlormethan: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1489; *C.* **1925** I, 1676; in Trichloräthylen und in Tetrachloräthylen: W., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, S. 14, 16; *C.* **1928** I, 166.

Dichte der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22°: ZAHN, *R.* **45**, 786. Dichte und Viscosität von Lösungen in reinem und wäßrigem Methanol und Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* **122**, 372, 374. Diffusion durch Kollodiummembranen: ZILVA, MIURA, *Biochem. J.* **15**, 423; durch eine Pergamentmembran: TERADA, *Ph. Ch.* **109**, 209. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 15°: TRAUBE, SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 94; bei 22°: ZAHN; bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569.

Adsorption aus wäßr. Lösung an verschiedene aktivierte Kohlen: UMETSU, *Bio. Z.* **135**, 477, 478; OGAWA, *Bio. Z.* **161**, 286, 288; KOLTHOFF, VAN DER GOOT, *R.* **48**, 279. Adsorption an Tierkohle aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln und Lösungsmittel-Gemischen: ANGELESCU, COMANESCU, *Koll.-Z.* **44**, 291; *C.* **1928** II, 25. Adsorption an Baumwoll-Cellulose und Viscose aus wäßr. Lösung: BRASS, *Z. ang. Ch.* **40**, 1224. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Serumalbumin bei 37°: COOPER, MASON, *J. phys. Chem.* **32**, 869.

In starker Verdünnung sind wäßr. Pikrinsäure- und wäßr. Natriumpikrat-Lösungen optisch identisch (v. HALBAN, EBERT, *Ph. Ch.* **112**, 361, 369). Farbstärke 0,025%iger wäßriger Lösungen bei verschiedenem p_H: MICHAELIS, GYEMANT, *Bio. Z.* **109**, 201. Tyndall-Kegel einer 0,2%igen Lösung in Wasser: TRAUBE, KLEIN, *Koll.-Z.* **29**, 236; *C.* **1922** I, 233. Dielektrizitätskonstanten von Lösungen in Benzol und Nitrobenzol bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen: NAYDER, *Bl. Acad. polon.* [A], **1925**, 252, 256; *C.* **1926** I, 2884. Überführungszahlen von Pikrinsäure in Wasser, Alkohol, Glycerin, Aceton, deren Mischungen mit Wasser und in wäßr. Lösungen von Mannit, Chloralhydrat, Glucose und Saccharose: ERDEY-GRÚZ, *Ph. Ch.* **131**, 85. Ionenbeweglichkeit in Wasser und nichtwäßr. Lösungsmitteln: WALDEN, ULICH, *Ph. Ch.* **114**, 314; U., *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924/26], 601; U., *Trans. Faraday Soc.* **23**, 390; *C.* **1927** II, 2044; U., BIRR, *Z. ang. Ch.* **41**, 445. Elektrische Leitfähigkeit in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure bei 25°: DRUCKER, *M.* **53/54**, 64; in Methanol bei 18° und 25°: BJERRUM, ZECHMEISTER, *B.* **56**, 898, 1247; bei 24,3°: SCHLUBACH, MERGENTHALER, *B.* **58**, 2736; in absol. und in wasserhaltigem Methanol: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* **117**, 319; in absol. u. in wasserhaltigem Isobutylalkohol bei 25°: G., *Ph. Ch.* **124**, 25; in Wasser, Aceton und Aceton-Wasser-Gemischen bei 25° und 35°: NEALE,

Trans. Faraday Soc. **17**, 507; C. **1922** III, 591; in p-Toluidin bei 45°, auch in Gegenwart von Piperidin und symm. Kollidin: G., OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] **143**, 367. Kritik der Literaturangaben über die elektrische Leitfähigkeit von Pikrinsäure: v. HALBAN, EBERT, *Ph. Ch.* **112**, 405. Elektrische Leitfähigkeit von Benzoesäure, 2-Nitro-benzoesäure und Oxanilsäure in wäßr. Pikrinsäure-Lösung bei 25°: DRUCKER, *M.* **53/54**, 64. Zur Größe der elektrolytischen Dissoziationskonstante in Wasser vgl. SCHREINER, *Z. anorg. Ch.* **138**, 313; v. H., E., *Ph. Ch.* **112**, 359. Elektrometrische Bestimmung der Wasserstoffionenaktivität in wäßr. Pikrinsäure-Lösungen bei 25°: v. H., E., *Ph. Ch.* **112**, 387. Dissoziationskonstante in absol. Alkohol: TREADWELL, SCHWARZENBACH, *Helv.* **11**, 395. EMK von Ketten mit Pikrinsäure: DRUCKER, *M.* **53/54**, 67; ROSENBERG, WESTPHAL, *Beitr. Physiol.* **3**, 233; *C.* **1926** II, 1932. Scheinbares Reduktionspotential bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen bei 24°: CONANT, LUTZ, *Am. Soc.* **46**, 1261. Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwischen wäßr. Lösungen und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULWARSKAJA, *Ph. Ch.* **123**, 334. Potentiometrische Titration mit 0,1n-Natriumäthylat-Lösung in absol. Alkohol: TREADWELL, SCHWARZENBACH, *Helv.* **11**, 395. Mit Hilfe von Indikatoren bestimmte relative Acidität in Benzol: BRÖNSTED, *B.* **61**, 2062. Kataphorese wäßr. Pikrinsäure-Lösungen: BLÜH, *Bio. Z.* **180**, 422; *Phys. Z.* **28**, 19; *C.* **1927** I, 1934. Einfluß auf den Becquerel-Effekt in verschiedenen fluorescierenden Farbstofflösungen: STAECHELIN, *Ph. Ch.* **94**, 565, 574, 581, 583.

Katalytische Wirkung auf die Veresterung von Ameisensäure mit Methanol: GOLDSCHMIDT, MELBYE, *Ph. Ch.* [A] **143**, 142; mit Äthylalkohol: G., HAALAND, MELBYE, *Ph. Ch.* [A] **143**, 280; von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, n-Valeriansäure, Trimethylessigsäure, Önanthsäure, Phenylessigsäure, β-Phenyl-propionsäure und Glykolsäure mit Äthylalkohol bei 25°: G., *Ph. Ch.* **94**, 237, 250; von Phenylessigsäure mit Isobutylalkohol: G., *Ph. Ch.* **124**, 36. Einfluß auf die Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung von Tetryl: HINSHELWOOD, *Soc.* **119**, 726; auf die Geschwindigkeit der Umlagerung von p-Diazoamino-toluol in p-Toluidinlösung auch in Gegenwart anderer Basen bei 45°: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] **143**, 362.

Chemisches Verhalten.

Sprengtechnische Eigenschaften. Vgl. auch die E II 5, 268 angeführte Buchliteratur. Schlag- und Stoßempfindlichkeit (Sensibilität) von Pikrinsäure: VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 174; ROBERTSON, *Soc.* **119**, 18; von Kaliumpikrat: TAMMANN, KRÖGER, *Z. anorg. Ch.* **169**, 31; von Kupfer-, Silber-, Barium- und Bleipikrat: TAYLOR, RINKENBACH, *J. Franklin Inst.* **204**, 374; *C.* **1927** II, 2484. Pikrinsäure läßt sich mehrere Wochen lang täglich auf eine Temperatur von 95° bringen, ohne nitrose Gase zu entwickeln (VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 163). Stabilität (gemessen durch die Geschwindigkeit der Zersetzung bei 140° und bei 183°): FARMER, *Soc.* **117**, 1444; ROBERTSON, *Soc.* **119**, 13. Ricinusöl erniedrigt die Stabilität (F.). Temperaturkoeffizient der Zersetzung zwischen 140° und 180°: R., *Soc.* **119**, 12. Verhalten beim Erhitzen über 200°: MICEWICZ, MAJKOWSKI, *Przem. chem.* **12**, 209; *Z. Schieß-Sprengstoffw.* **23**, 425; *C.* **1928** II, 2211; **1929** I, 1409. Verpufft unter Entflammung, oft aber auch nur unter plötzlichem Auftreten einer weißgelben Dampfwolke von Zersetzungsprodukten (TAMMANN, KRÖGER, *Z. anorg. Ch.* **169**, 19), nach VAN DUIN, VAN LENNEP bei 309—316°, nach MICEWICZ, MAJKOWSKI bei langsamem Erhitzen bei 243—288°, bei schnellem Erhitzen bei 337—346°. Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Erhitzungsgeschwindigkeit und der Menge der Pikrinsäure: KAST, *Z. ang. Ch.* **36**, 403; TAMMANN, KRÖGER, *Z. anorg. Ch.* **169**, 20. Zur Verpuffungstemperatur vgl. a. KOETTNITZ, *Z. El. Ch.* **34**, 771. — Photographische Untersuchungen über den Verlauf der Detonation und die Ausbreitung der Leuchterscheinungen, Stoßwellen und Explosionswellen: URBAŃSKI, *Z. Schieß-Sprengstoffw.* **22**, 270; *C.* **1928** I, 142; LAFFITTE, *C. r.* **178**, 1277; *Ann. Physique* [10] **4**, 654, 662; M. PATRY, Combustion et détonation des substances explosives [Paris 1933], S. 88, **94**, 97, 127, 129, 134, 137. Über Detonation durch Influenzwirkung vgl. A. STETTBACHER, Schieß- und Sprengstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1933], S. 45; PATRY, Combustion et détonation, S. 163. Explosionsdruck: ROBERTSON, *Soc.* **119**, 21. Explosionswärme: ROBERTSON, GARNER, *Pr. roy. Soc.* [A] **103**, 546, 547; *C.* **1923** IV, 479; *R.*, *Soc.* **119**, 8. Bei der Detonation entwickelte Gasmenge: R., *Soc.* **119**, 8. Zusammensetzung der bei der Detonation entstehenden Gase: POPPENBERG, *Z. ang. Ch.* **36**, 83. Einfluß der Ladedichte auf die Zusammensetzung der Explosionsgase und Einfluß des Initialimpulses auf die Explosionswärme und Explosionstemperatur: HAID, SCHMIDT, *Jber. chem.-tech. Reichsanst.* **8** [1929], 127; *Z. Schieß-Sprengstoffw.* **26**, 294; *C.* **1931** II, 3704. Explosionstemperaturen von Kupfer-, Silber-, Barium- und Bleipikrat: TAYLOR, RINKENBACH, *J. Franklin Inst.* **204**, 374; *C.* **1927** II, 2484.

Explosion von Gemischen mit Luft: CRAY, GARNER, *Soc.* **125**, 58; von Gemischen mit Schießbaumwolle und Schießbaumwolle + Ammoniumdichromat: JORISSEN, STARINK, *R.* **47**, 745, 750.

Weitere chemische Umsetzungen. Zersetzung in wäßr. Lösung durch Sonnenlicht: BARAT, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 270; *C.* **1927** II, 1692. Über das bei der Belichtung von Pikrinsäure auf Baumwolle entstehende braune Produkt vgl. SEYEWETZ, MOUNIER, *C. r.* **185**, 1279; *Bl.* [4] **43**, 648, 651. Antioxygene wie Hydrochinon, Brenzcatechin, Guajacol, Gallussäure, Hydrochinonsulfonsäure und Brenzcatechinsulfonsäure beschleunigen die Farbveränderung von mit Pikrinsäure an der Luft gefärbter Wolle (GILLET, GIOT, *C. r.* **176**, 1559). Oxydation durch Salpetersäure verschiedener Konzentration in Gegenwart und Abwesenheit von Quecksilber(II)-nitrat bei Siedetemperatur: DAVIS, Mitarb., *Am. Soc.* **43**, 605. Pikrinsäure wird durch Mangan-(VII)-oxyd in Schwefelsäure oder Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert (DURAND, *C. r.* **178**, 1194). Entgegen dem Befund von SEYEWETZ, POIZAT (*C. r.* **148**, 1111; H. **6**, 269) entstehen bei der Einw. von Persulfat auf Pikrinsäure nur geringe Mengen Blausäure, ca. 70% des Stickstoffs gehen in Salpetersäure über (RICCA, *G.* **57**, 269, 274).

Beim Erwärmen mit Eisenspänen und Wasser bei An- oder Abwesenheit von Eisen(III)-chlorid oder Natriumchlorid auf 100° entsteht Pikraminsäure (BRETNÜTZ, PENSA, *Notiziario chim.-ind.* **2**, 186; *C.* **1927** II, 243). Pikraminsäure entsteht auch bei kurzem Kochen von Pikrinsäure mit Glucose in sodaalkalischer Lösung (SCHACHKJELDIAN, Ж. **60**, 1517; *C.* **1929** I, 2907). Pikrinsäure gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium in heißer wäßriger Lösung 4-Nitro-2.6-diamino-phenol (KORCZYŃSKI, PIASECKI, *Anz. Akad. Krakau* [A] **1917**, 181; *C.* **1921** I, 866). Liefert beim Schütteln mit Ammoniumchlorid und zuvor im Wasserstoffstrom erhitztem Aluminium in Wasser in Kältemischung Pikraminsäure, bei Zimmertemperatur 2.4.6-Triamino-phenol (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 110; *C.* **1928** I, 2371). Pikrinsäure wird durch unterchlorige Säure gleichzeitig oxydiert und chloriert unter Bildung von Chlorpikrin, Kohlendioxyd und Pikrylchlorid (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 200). Zur Bildung von Chlorpikrin aus Pikrinsäure und Chlor (H 269) vgl. a. ORTON, MCKIE, *Soc.* **119**, 30, 32. Liefert bei längerer Einw. von 11 Mol Brom in wäßriger, schneller in sodaalkalischer Lösung am Sonnenlicht Brompikrin; in saurer oder stark alkalischer Lösung erhält man nur geringe Mengen Brompikrin (HUNTER, *Soc.* **123**, 543, 547). Gibt bei 6-stdg. Erhitzen mit 3 Mol Brom in Gegenwart von Jod im Rohr bei 220—250° Hexabrombenzol, Pentabromphenol und 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol; bei 300° wird Hexabrombenzol in bedeutend größerer Menge erhalten (DHAR, *Soc.* **117**, 996). Einw. von flüssigem Schwefelwasserstoff: QUAM, *Am. Soc.* **47**, 105.

Über die Isomerisierung von Pinenen zu Camphen und anderen Terpenen durch Einw. von Pikrinsäure vgl. DELÉPINE, ADIDA, *Bl.* [4] **39**, 782; KONDAKOW, *Parf. mod.* **19**, 212; *C.* **1927** I, 193; MURAYAMA, OTSUKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 513, S. 1; *C.* **1925** I, 841. Pikrinsäure liefert mit 2.5-Dioxo-piperazin in Abwesenheit von Alkali das Pikrat des Glycylglycins; in barytalkalischer Lösung erhält man außerdem noch das Bariumsalz einer roten Azoxyverbindung, die ungebeizte Baumwolle und Seide anfärbt, und weitere nicht näher untersuchte Produkte (MOREL, PRECEPTIS, *C. r.* **187**, 236). Einw. auf Gelatine in wäßr. Lösung: COPISAROW, *Koll.-Z.* **44**, 320; *C.* **1928** II, 134.

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Reduktion zu Pikraminsäure im System Xanthinoxydase-Hypoxanthin: DIXON, *Biochem. J.* **20**, 711; in höheren Pflanzen und bei der Hefegärung: BARRÁL, *C. r. Soc. Biol.* **97**, 753; *C.* **1928** I, 365. Reduktion zu Pikraminsäure in Leber, Niere und Milz: GIORGI, *Ber. Physiol.* **26**, 68; *C.* **1924** II, 1818. Ausscheidung von Pikraminsäure im Harn des Kaninchens nach Verfütterung von Pikrinsäure: NOVELLO, SHERWIN, *Ber. Physiol.* **32**, 553. Reduktion durch das Chondriom eines Pilzes der Gattung Saprolegnia: JOYET-LAVERGNE, *C. r.* **186**, 595. Pikrinsäure unterbindet in saurem Medium die Wirkung der Blutkatalase des Menschen vollständig (ALEXEJEW, RUSSINOWA, *Izv. biol. Inst. Perm. Univ.* **6**, 457, 461; *C.* **1929** II, 2055).

Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 152; vgl. a. MATUSSEWITCH, *Z. Hyg. Inf.-Kr.* **108** 392; *C.* **1928** I, 1800; ROBERTS, *Ber. Physiol.* **40**, 847; *C.* **1927** II, 2207. Wirkung auf lebend pflanzliche Zellen: BENOIST, GOLBLIN, KOPACZEWSKI, *Protopl.* **5**, 500; *C.* **1929** I, 3016 ALBACH, *Protopl.* **5**, 432; *C.* **1929** I, 1357. Wirkung auf lebendes Protoplasma: POLLACK *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **25**, 145; *C.* **1929** II, 2208. Aufnahme durch Erythrocyten: SHAW *Am. J. Hyg.* **8**, 598; *C.* **1929** I, 413. Baktericide Wirkung: COOPER, FORSTNER, *J. Soc. chem. Ind.* **45** [1926], 94 T; vgl. a. TRAUBE, SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 94. Über die Giftigkeit gegenüber Sterigmatocystis nigra s. PLANTEFOL, *C. r.* **174**, 124. Chemotaktische Wirkung gegenüber den Larven des Schiffbohrwurms (Teredo norvegica): HARINGTON, *Biochem. J.* **15**, 738. Giftwirkung auf Insekten: TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *Journ. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884; auf Fliegenmaden: FEIST, *Z. Unters. Lebensm.* **52**, 469; *C.* **1927** I, 2219; auf Ascariden: BACHEM, *Z. exp. Med.* **44**, 663; *C.* **1925** I, 2173; auf Fische: STEPHENSON, *Chem. and Ind.* **1925**, 231; *C.* **1925** I, 1343.

Verwendung; Analytisches.

Desensibilisierende Wirkung auf photographische Platten: LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl.* [4] **29**, 576. Über die Verwendung bei der Wundbehandlung, insbesondere von Brandwunden vgl. THOMS, Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie, Bd. VI/1 [Berlin-Wien 1927], S. 49; HAGERS Handbuch der pharmazeutischen Praxis, Bd. II [Berlin 1930], S. 421; vgl. a. OPPENHEIMER, *C.* **1921** I, 188.

Pikrinsäure gibt mit Phosphormolybdänsäure-Ammoniummetavanadinat in Schwefelsäure eine orangerote, beim Erwärmen in Hellgrün übergehende Färbung (PARRI, *Giorn. Farm. Chim.* **73**, 133; *C.* **1924** II, 1836). Bei der Einw. von Verbindungen mit aktiven Methylen- oder Methingruppen in alkal. Lösung (WEISE, TROPP, *H.* **178**, 127, 136) und bei der Einw. von Natriumjodid und Aceton, Acetophenon, Methylacetat oder Acetonitril auf Pikrinsäure (TRONOW, DJAKONOWA-SCHULZ, SONOWA, *Ж.* **59**, 338; *C.* **1927** II, 1687) treten rote Färbungen auf. Nachweis im Harn, auch in Form von Pikraminsäure: PELLERIN, *Bl. Sci. pharmacol.* **33** [Annexes], 202; *C.* **1927** I, 331. Analysengang zum Nachweis von Pikrinsäure neben anderen medizinisch und pharmazeutisch wichtigen Phenolen: ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth. Ztg.* **41**, 503; *C.* **1926** II, 76; neben anderen Säuren: R., ST., *Ar.* **1927**, 295. Mikrochemischer Nachweis durch Überführung in die gut krystallisierenden Ammonium- und Thallium-Salze: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 63; in Zirkoniumsalze: STEIDLER, *Mikroch.* **2**, 131; *C.* **1924** II, 2601; in verschiedene Alkaloidpikrate: NELSON, LEONARD, *Am. Soc.* **44**, 371.

Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausg. [Berlin 1930], S. 11; E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 509.

Bestimmung von Pikrinsäure durch Reduktion mit überschüssigem Titan(III)-chlorid in heißer, stark schwefelsaurer Lösung in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre und Rücktitration mit Ammoniumeisen(III)-sulfat und Ammoniumrhodanid als Indikator: ENGLISH, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 997; *C.* **1921** II, 623. Über titrimetrische Bestimmung mit Titan(III)-chlorid in Gegenwart von Natriumcitrat vgl. KOLTHOFF, ROBINSON, *R.* **45**, 174. Bestimmung durch Reduktion mit einem Überschuß von Chrom(II)-chlorid und Rücktitration mit Ammoniumeisen(III)-sulfat und Ammoniumrhodanid: SOMEYA, *Z. anorg. Ch.* **169**, 299. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1944. Bestimmung neben 2.4.6-Trinitro-m-kresol: DESVERGNES, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] 7, 65; *C.* **1925** I, 2715; QVIST, *Fr.* **65**, 296; **68**, 268; neben 2.4-Dinitro-phenol oder 1-Nitro-naphthalin: D., *Ann. Chim. anal. appl.* [2] 7, 98, 99; *C.* **1925** II, 420; neben verd. Mineralsäuren und Oxalsäure: QVIST, *Fr.* **68**, 260.

Additionelle Verbindungen aus Pikrinsäure und nichtbasischen Komponenten, die in diesem Handbuch vor Pikrinsäure abgehandelt sind.

Verbindungen von Pikrinsäure mit Pinen s. bei Pinen (H 5, 154; E II 5, 101).

Verbindung von Pikrinsäure mit Benzol $C_6H_6 + C_6H_3O_7N_3$ (H 271). Zersetzung durch Wasser: DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 96. — Verbindung mit 1.2.3.4-Tetramethyl-benzol (H 271). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens bei 89,5—90,5° (SMITH, MACDOUGALL, *Am. Soc.* **51**, 3004). Spaltet beim Aufbewahren 1.2.3.4-Tetramethyl-benzol ab. — Verbindung mit Inden $C_9H_8 + C_6H_3O_7N_3$ (H 271). F: 96° (STOBBE, FÄRBER, *B.* **57**, 1845). Zersetzung durch Wasser: DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 96. — Verbindung mit 1.2-Dihydro-naphthalin. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150,5—151° (RÖCKEMANN, *Ar. Pth.* **92**, 62; *C.* **1922** I, 1116). — Verbindung mit 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen $2C_{14}H_{18} + C_6H_3O_7N_3$ (H 272). Die von GODCHOT (*Bl.* [3] **31** [1904], 1340; *A. ch.* [8] **12** [1907], 484) erhaltene Verbindung wird von SCHROETER (*B.* **57**, 2007) als Gemisch von Oktahydroanthracen und Pikrinsäure aufgefaßt.

Verbindung mit Naphthalin $C_{10}H_8 + C_6H_3O_7N_3$ (H 272; E I 132). F: 150,2° (RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111**, 254). D: 1,42 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 13). Bildet Eutektika mit Naphthalin (F: 78°; 5 Mol.-% Pikrinsäure) und mit Pikrinsäure (F: 111°; 91,5 Mol.-% Pikrinsäure) (RH.). Zersetzung durch Wasser: DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 96. Dissoziation in Nitrobenzol: BROWN, *Soc.* **127**, 346. Löslichkeit und Stabilität in verschiedenen Lösungsmitteln: D., BA.

Verbindung mit 1-Methyl-naphthalin $C_{11}H_{10} + C_6H_3O_7N_3$ (H 272; E I 132). Zersetzung durch Wasser: DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 96. — Verbindung mit 4-Brom-1-methyl-naphthalin $C_{11}H_9Br + C_6H_3O_7N_3$ (H 272). F: 123—124° (F. MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1839). — Verbindung mit x-Brom-1-methyl-naphthalin (E II 5, 462). Krystalle (aus Alkohol). F: 127—128° (F. MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1843). — Verbindung mit 2-Methyl-naphthalin $C_{11}H_{10} + C_6H_3O_7N_3$ (H 272; E I 132). Zersetzung durch Wasser: DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 96. Löslichkeit und Stabilität in verschiedenen Lösungs-

mitteln: D., B. — Verbindung mit 1-Brom-2-methyl-naphthalin $C_{11}H_9Br + C_6H_3O_7N_3$ (H 272). F: 113° (F. Mayer, Sieglitz, B. 55, 1851). — Verbindung mit 4-Brom-2-methyl-naphthalin $C_{11}H_9Br + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 90—91° (Veselý, Kapp, R. 44, 371; Chem. Listy 18 [1924], 246). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Verbindung mit 5-Brom-2-methyl-naphthalin $C_{11}H_9Br + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 91—92° (Veselý, Kapp, R. 44, 375; Chem. Listy 18, 248; C. 1924 II, 2751). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Verbindung mit 8-Brom-2-methyl-naphthalin $C_{11}H_9Br + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 99—101° (Veselý, Kapp, R. 44, 367; Chem. Listy 18, 245; C. 1924 II, 2750), 98—101° (Veselý, Rein, Collect. Trav. chim. Tchécosl. 1, 367; C. 1929 II, 1669).

Verbindung mit 2-Äthyl-naphthalin $C_{12}H_{12} + C_6H_3O_7N_3$ (H 272). Orangegelbe Nadeln. F: 72° (v. Braun, Hahn, Seemann, B. 55, 1691). — Verbindung mit 1.2-Dimethyl-naphthalin $C_{12}H_{12} + C_6H_3O_7N_3$. F: 129° (F. Mayer, Sieglitz, B. 55, 1853). — Verbindung mit 1.6-Dimethyl-naphthalin $C_{12}H_{12} + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 109° (Ruzicka, Rudolph, Helv. 10, 918). Ein Präparat von Birch, Norris (Soc. 1926, 2553), das vermutlich ebenfalls ein Pikrat des 1.6-Dimethyl-naphthalins war, schmolz bei 114°. — Verbindung mit 1.7-Dimethyl-naphthalin (vielleicht identisch mit der Pikrinsäureverbindung des Dimethylnaphthalins aus Borneopetroleum; H 272). Orangegelb. F: 123—124° (Darzens, Heinz, C. r. 184, 35).

Verbindung mit 2-Isopropyl-naphthalin. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (Ruzicka, Capato, A. 453, 78). — Verbindung mit 1.2.5-Trimethyl-naphthalin $C_{13}H_{14} + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (Ruzicka, Steiger, Schinz, Helv. 9, 975; R., Hosking, Helv. 13 [1930], 1404), 139° (Westenberg, R. 48, 581), 139—140° (Harvey, Heilbron, Kamm, Soc. 1926, 3138; Heilbron, Wilkinson, Soc. 1930, 2546). Löslich in Alkohol (Har., Heil.). — Verbindung mit 1.2.7-Trimethyl-naphthalin (Sapotalinpikrat) $C_{13}H_{14} + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 127—128° (Ruzicka, Mitarb., A. 471, 35; Ru., van Veen, H. 184, 74; R. 48, 1023). Die bei 127° (unkorr.) bzw. bei 123—124° schmelzenden Präparate von Vesterberg, Nydahl (Svensk kem. Tidskr. 39, 119; C. 1927 II, 1103) und von Herzenberg, Ruhemann (B. 60, 899) sind vermutlich ebenfalls Pikrate des 1.2.7-Trimethyl-naphthalins. — Verbindung mit x-Trimethyl-naphthalin aus persischem Erdöl $C_{13}H_{14} + C_6H_3O_7N_3$. Tieforangerot. F: 119—120° (Birch, Norris, Soc. 1926, 2553).

Verbindung mit 1-Methyl-4-isopropyl-naphthalin $C_{14}H_{16} + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100° (Ruzicka, Mingazzini, Helv. 5, 715). — Verbindung mit 1-Methyl-7-isopropyl-naphthalin (Eudalinpikrat) $C_{14}H_{16} + C_6H_3O_7N_3$. Hellorangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94° (Takagi, J. pharm. Soc. Japan 1924, Nr. 514, S. 4; C. 1925 I, 1715), 91,5° (Briggs, Short, J. Soc. chem. Ind. 47, 323 T; C. 1929 I, 1215), 90—91° (Ružicka, Meyer, Mingazzini, Helv. 5, 363). — Verbindung mit 7-Methyl-1-isopropyl-naphthalin $C_{14}H_{16} + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 101—102° (Ru., Mi., Helv. 5, 713). — Verbindung mit dem niedrigersiedenden Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$ aus Braunkohlenteer (E II 5, 472) $C_{14}H_{16} + C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (Herzenberg, Ruhemann, B. 60, 898). — Verbindung mit dem festen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$ aus Braunkohlenteer (E II 5, 472) $C_{14}H_{16} + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 152° (He., Ruh., B. 60, 900), 154° (Oehler, Z. ang. Ch. 12 [1899], 563). — Verbindung mit 1.6-Dimethyl-4-isopropyl-naphthalin (Cadalinpikrat) $C_{15}H_{18} + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114° (Henderson, Robertson, Soc. 1926, 2814), 114—115° (Hen., M'Nab, Robertson, Soc. 1926, 3079), 115° (Ruzicka, Meyer, Helv. 4, 509). — Verbindung mit 1.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen (S-Guajazulenpikrat) $C_{15}H_{18} + C_6H_3O_7N_3$. Schwarzblaue Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117° (Herzenberg, Ruhemann, B. 58, 2258; Ruh., Lewy, B. 60, 2466), 122° (Ruzicka, Rudolph, Helv. 9, 135). 123° (Asahina, Nakanishi, J. pharm. Soc. Japan 48, 7; C. 1928 I, 1861). Verpufft leicht und zersetzt sich bei 130—132° unter starker Gasentwicklung (Herz, Ruh.). — Verbindung mit Elemazulen $C_{15}H_{18} + C_6H_3O_7N_3$. Schwarze Krystalle. F: 110° (Ruzicka, Haagen-Smit, Helv. 14 [1931] 1116). Am Licht und an der Luft unbeständig. — Verbindung mit Chamazulen $C_{15}H_{18} + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 118° (Ruhemann, Lewy, B. 60, 2466), 115° (Ruzicka, Rudolph, Helv. 9, 132).

Verbindung mit Acenaphthen $C_{12}H_{10} + C_6H_3O_7N_3$ (H 273; E I 132). D: 1,51 (Skraup, Eisemann, A. 449, 13). Lichtabsorption von Lösungen in Tetrachloräthan bei 24,5° und 39,8°: v. Halban, Zimpelmann, Ph. Ch. 117, 473. Zersetzung durch Wasser: Dimroth, Bamberger, A. 438, 96. Löslichkeit und Stabilität in verschiedenen Lösungsmitteln: D., B. — Verbindung mit 4-Chlor-acenaphthen $C_{12}H_9Cl + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 79—80° (Morgan, Stanley, J. Soc. chem. Ind. 44, 496 T; C. 1926 I, 928). Zerfällt beim Kochen mit Petroläther in die Komponenten. —

Verbindung mit Perinaphthindan $C_{13}H_{12} + C_6H_3O_7N_3$ (E I 133). Rote Nadeln (aus Alkohol). Verfärbt sich bei 124° und schmilzt bei 134—135° (FLEISCHER, RETZE, *B.* **55**, 3288). Verändert sich beim Aufbewahren. — Verbindung mit Dibenzyl $C_{14}H_{14} + 2C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Prismen. F: 98—102° (SCHENZLER, Dissert. [Würzburg 1924], S. 55). D: 1,57 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 13). Wird sowohl durch Wasser als auch durch organische Lösungsmittel in die Komponenten gespalten (SCHE.). — Verbindung mit 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117° (SCHROETER, *B.* **57**, 2014; D.R.P. 463830; *Frdl.* **16**, 1279), 115,5—116,5° (MEERWEIN, MIGGE, *B.* **62**, 1048). — Verbindung mit 1.2.3.4-Tetrahydro-phenanthren $C_{14}H_{14} + C_6H_3O_7N_3$. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111° (v. AUWERS, KRAUL, *A.* **443**, 186 Anm. 2; ORLOW, *B.* **62**, 711; Ж. **60**, 1454), 111° (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, *B.* **62**, 653). — Verbindung mit 5-Äthyl-acenaphthen $C_{14}H_{14} + C_6H_3O_7N_3$. Rote Krystalle (aus Methanol). F: 95—96° (F. MAYER, KAUFMANN, *B.* **53**, 293). — Verbindung mit 2-Cyclohexyl-naphthalin. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101° (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 538).

Verbindung mit Fluoren $C_{13}H_{10} + C_6H_3O_7N_3$ (H 273; E I 133). Zersetzung durch Wasser: DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 96. Löslichkeit und Stabilität in verschiedenen Lösungsmitteln: D., B. — Verbindungen mit Stilben: $C_{14}H_{12} + C_6H_3O_7N_3$ (E I 133). Existiert nach HOMANN (Dissert. [Würzburg 1928], S. 33) nicht. — $C_{14}H_{12} + 2C_6H_3O_7N_3$. Existiert in einer roten und einer orangefarbenen Modifikation (MAURACH, Dissert. [Würzburg 1927], S. 8; H.). Beide Verbindungen sind metastabil; die orangefarbene Verbindung wandelt sich oft spontan in die rote um, nicht aber umgekehrt (H.). Beide Formen haben den Schmelzpunkt 93° (M.). D: 1,61 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 13). Stabilität in Wasser und organischen Lösungsmitteln: H. — Verbindung mit 1.2-Dihydro-anthracen. Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 108). Leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol. — Verbindung mit 9.10-Dihydro-phenanthren $C_{14}H_{12} + C_6H_3O_7N_3$ (H 273). Nach SCHROETER, MÜLLER, HUANG (*B.* **62**, 645) bildet 9.10-Dihydrophenanthren keine Pikrate. — Verbindung mit 1.4-Diphenyl-buten-(1) $C_{16}H_{16} + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 102° (KUHN, WINTERSTEIN, *Helv.* **11**, 146). — Verbindung mit 2.2′-Dimethyl-stilben $C_{16}H_{16} + 2C_6H_3O_7N_3$ (H 273). SZPERL (*Roczniki Chem.* **6**, 732) erhielt aus anscheinend nicht ganz reinem 2.2′-Dimethyl-stilben und Pikrinsäure in heißem Benzol eine nicht analysierte, orangefarbene, krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 97,3—98,5°. — Verbindung mit 9.10-Dimethyl-dihydroanthracen $C_{16}H_{16} + C_6H_3O_7N_3$ (H 273). Die Verbindung von ANSCHÜTZ (*A.* **235**, 306) wird von BARNETT, MATTHEWS (*B.* **59**, 1432) als Verbindung mit 9.10-Dimethyl-anthracen erkannt. — Verbindung mit 1.9-Trimethylen-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen. Ziegelrote Krystalle. F: 125° (aus Alkohol) (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2684). — Verbindung mit 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-naphthacen. Ziegelrote Nadeln (aus Benzol). F: 180° (v. BRAUN, BAYER, FIESER, *A.* **459**, 304).

Verbindungen mit Anthracen: $C_{14}H_{10} + C_6H_3O_7N_3$ (H 273; E I 133). F: 151,8° (RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111**, 267), 152,5—153° (KREMANN, *M.* **26** [1905], 144). D: 1,43 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 13). Lichtabsorption von Lösungen in Chloroform bei 24,1°: v. HALBAN, ZIMPELMANN, *Ph. Ch.* **117**, 473. Stabilität in verschiedenen Lösungsmitteln: DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 94. Zersetzung durch Wasser: D., B. Bildet ein Eutektikum mit Pikrinsäure (F: 110°; 88 Mol.-% Pikrinsäure) (RH.). — $C_{14}H_{10} + 2C_6H_3O_7N_3$ (H 273). Existiert nach SCHENZLER (Dissert. [Würzburg 1924], S. 62) nicht. — Verbindung mit Phenanthren $C_{14}H_{10} + C_6H_3O_7N_3$ (H 273; E I 133). Zersetzung durch Wasser: DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 96. Löslichkeit und Stabilität in verschiedenen Lösungsmitteln: D., B.

Verbindung mit 9-Methyl-anthracen $C_{15}H_{12} + C_6H_3O_7N_3$. Tief braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (Zers.) (SIEGLITZ, MARX, *B.* **56**, 1620). — Verbindung mit 9-Methyl-phenanthren. Orangegelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 152—153° (WINDAUS, JENSEN, SCHRAMME, *B.* **57**, 1877). — Verbindung mit x-Methyl-phenanthren (E II **5**, 588). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139,5° (ORLOW, *B.* **62**, 716; Ж. **60**, 1454). — Verbindung mit 1-Methyl-2-phenyl-inden. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109° (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *Bl.* [4] **45**, 734; vgl. BLUM-BERGMANN, *B.* **65** [1932], 110). — Verbindung mit 1.3-Dimethyl-anthracen (E II **5**, 592). F: 136° (v. BRAUN, BAYER, *B.* **59**, 918). — Verbindung mit 1.4-Dimethyl-anthracen (E II **5**, 592). Purpurrote Nadeln. F: 140° (v. BRAUN, BAYER, *B.* **59**, 919). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol. — Verbindung mit 9.10-Dimethyl-anthracen. Violettrote Krystalle. F: 175—176° (Zers.) (BARNETT, MATTHEWS, *B.* **59**, 1437). — Verbindung mit 1.7-Dimethyl-phenanthren (Pimanthrenpikrat) $C_{16}H_{14} + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132° (RUZICKA, BALAS, *Helv.* **6**, 689).

Verbindung mit 9-Propyl-anthracen $C_{17}H_{16} + C_6H_3O_7N_3$. Braunrote Nadeln. F: 113,5—114,5° (Zers.) (SIEGLITZ, MARX, *B.* **56**, 1621). — Verbindung mit 7-Methyl-1-äthyl-phenanthren (Homopimanthrenpikrat) $C_{17}H_{16} + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln

(aus Alkohol). F: 115° (RUZICKA, BALAS, *Helv.* 7, 884). — Verbindung mit 1.6-Diphenyl-hexadien-(1.5) $C_{18}H_{18} + 2C_6H_3O_7N_3$. Hellbraungelbe Nadeln. F: 112° (KUHN, WINTERSTEIN, *Helv.* 11, 148). — Verbindung mit 9-Butyl-anthracen $2C_{18}H_{18} + C_6H_3O_7N_3$. Tief braunrote Nadeln. F: 82° (SIEGLITZ, MARX, *B.* 56, 1621). — Verbindung mit 1-Methyl-4-isopropyl-anthracen $C_{18}H_{18} + C_6H_3O_7N_3$. Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (korr.) (PHILLIPS, *Am. Soc.* 46, 2535). — Verbindung mit Reten $C_{18}H_{18} + C_6H_3O_7N_3$ (H 274; E I 133). F: 124—125° (VIRTANEN, *A.* 424, 200), 127° (CHEUNG, *Bl. Inst. Pin* 1929, 187).

Verbindung mit 1.6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5). Konnte nicht ganz rein erhalten werden. Dunkelrote Nadeln. F: ca. 170° (KUHN, WINTERSTEIN, *Helv.* 11, 148). — Verbindung mit 2-Benzyl-3.4.5.6.7.8-hexahydro-anthracen (E II 5, 608). Rote Blättchen. Schmilzt unscharf bei 80—100° (SCHROETER, *B.* 57, 2021. Wird durch Benzol dissoziiert. — Verbindung mit 9-Benzyl-hexahydroanthracen (E II 5, 608) $C_{21}H_{22} + C_6H_3O_7N_3$ (H 274). Die Verbindung von GODCHOT (*Bl.* [4] 1 [1907], 125; *A. ch.* [8] 12, 515) wird von SCHROETER (*B.* 57, 2008, 2020) als Pikrinsäure erkannt. — Verbindung mit Fluoranthen (E II 5, 609) $C_{16}H_{10} + C_6H_3O_7N_3$ (vgl. H 274). Gelbe Krystalle. F: 184—185° (v. BRAUN, ANTON, *B.* 62, 151). — Verbindung mit Pyren $C_{16}H_{10} + C_6H_3O_7N_3$ (H 274). Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 218—219° (FLEISCHER, RETZE, *B.* 55, 3290). — Verbindung mit 3 (oder 4)-Benzyl-acenaphthen $C_{19}H_{16} + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln. F: 101° bis 102° (DZIEWONSKI, LEONHARD, *Bl. Acad. polon.* [A] 1928, 109; *C.* 1929 I, 1339). — Verbindung mit 1.2-Benzo-anthracen (Naphthanthracenpikrat) $C_{18}H_{12} + 2C_6H_3O_7N_3$ (H 275). Rote Nadeln (aus Xylol). F: 132° (I. G. Farbenind., D.R.P. 481819; *C.* 1930 I, 1053; *Frdl.* 16, 719). — Verbindung mit Triphenylen (H 275). Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 223° (korr.) (BACHMANN, CLARKE, *Am. Soc.* 49, 2094). — Verbindung mit α.α-Dinaphthyl (E II 5, 642) (H 275). Die Verbindung von WALDER (*B.* 15, 2171) wird von SCHOEPFLE (*Am. Soc.* 45, 1567, 1568) als Pikrat des β-Dinaphthylenoxyds erkannt. — Verbindung mit 9-[3-Methyl-benzyliden]-fluoren $C_{21}H_{16} + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 104—105° (DE FAZI, *G.* 51 I, 335). — Verbindung mit 9-[γ-Phenyl-propyliden]-fluoren (E II 5, 652) $C_{22}H_{18} + C_6H_3O_7N_3$ (H 275 als Verbindung mit Dihydrocinnamylidenfluoren beschrieben). F: 127° (KUHN, WINTERSTEIN, *Helv.* 11, 136).

Verbindung mit Dibenzylnaphthalin vom Schmelzpunkt 88° (E II 5, 665) $C_{24}H_{20} + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Benzol) (DZIEWONSKI, MOSZEW, *Bl. Acad. polon.* [A] 1928, 288; *C.* 1929 I, 1104). — Verbindung mit 2.3; 6.7-Dibenzo-phenanthren (Pentaphenpikrat) $C_{22}H_{14} + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln (aus Benzol). F: 184° (CLAR, JOHN, *B.* 64 [1931], 986; vgl. CL., J., HAWRAN, *B.* 62, 944). — Verbindung mit 1.2; 5.6-Dibenzo-anthracen $C_{22}H_{14} + 2C_6H_3O_7N_3$ (E I 134). Rote Nadeln. F: 214° (unkorr.) (CLAR, *B.* 62, 357). — Verbindung mit 1.2; 3.4-Dibenzo-anthracen $C_{22}H_{14} + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 207° (unkorr.) (CLAR, *B.* 62, 359). — Verbindung mit 1-Phenyl-6-diphenylen-hexatrien-(1.3.5) $C_{24}H_{18} + 2C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 177° (KUHN, WINTERSTEIN, *Helv.* 11, 150). — Verbindung mit 1-Phenyl-8-diphenylen-octatetraen-(1.3.5.7). Nicht ganz rein erhalten. Dunkelrotviolette Nadeln (aus Chloroform). F: 194° (KUHN, WINTERSTEIN, *Helv.* 11, 150).

Verbindung mit Rubicen (E II 5, 706) $C_{26}H_{14} + 2C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune unbeständige Nadeln. F: 258° (DZIEWONSKI, SUSZKO, *Bl. Acad. polon.* [A] 1921, 86; *C.* 1923 I, 529). — Verbindung mit 1.2-Difluorenyliden-äthan $C_{28}H_{18} + 2C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 262° (Zers.) (KUHN, WINTERSTEIN, *Helv.* 11, 149). — Verbindung mit 1.6-Bis-diphenylen-α.γ.ε-hexatrien-(1.3.5) $C_{30}H_{20} + 2C_6H_3O_7N_3$. Rotviolette Nadeln (aus Chloroform). F: 270° (Zers.) (KUHN, WINTERSTEIN, *Helv.* 11, 149).

Verbindung mit Phenol $C_6H_6O + C_6H_3O_7N_3$ (H 275; E I 134). F: 86° (RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] 111, 257). Bildet Eutektika mit Phenol (F: 36°; 5,8 Mol.-% Pikrinsäure) und mit Pikrinsäure (F: 80,5°; 59 Mol.-% Pikrinsäure).

Salze der Pikrinsäure, Pikrate.

a) Pikrate anorganischer Basen.

Ammoniumpikrat $NH_4C_6H_2O_7N_3$ (H 276; E I 134). Krystallographische und krystalloptische Eigenschaften: MERWIN, *J. Washington Acad.* 9, 429; *C.* 1920 III, 410. Zur Struktur der roten und der gelben Form vgl. HALE, *Z. Schieß-Sprengstoffw.* 21, 87; *C.* 1926 II, 1530. Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 685,6 kcal/Mol (TOMIOKA, TAKAHASHI in *Landolt-*

Börnst. E III, 2914). In 100 cm³ Wasser lösen sich bei 10° 0,697 g, bei 20° 1,02 g Ammoniumpikrat (GREENWALD, *Biochem. J.* **20**, 666). Die Löslichkeit in Wasser wird durch Ammoniak erhöht (WEITZ, *Z. El. Ch.* **31**, 546). Lösungsvermögen wäßr. Lösungen von Ammoniumpikrat für Hydrazinpikrat bei 20°: GILBERT, *J. phys. Chem.* **33**, 1239. Diffusion durch Agar-Membranen: ANSELMINO, *Bio. Z.* **192**, 420. Hydrolytische Adsorption an Zuckerkohle: BARTELL, MILLER, *Am. Soc.* **45**, 1107, 1111. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Alkohol: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 129.

Hydrazinpikrat (vgl. H 276) $N_2H_4 + C_6H_3O_7N_3 + {}^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201,3° (unkorr.) (GILBERT, *J. phys. Chem.* **33**, 1236). Löslichkeit in wäßr. Lösungen von organischen und anorganischen Salzen bei 15° und 20°: G., *J. phys. Chem.* **33**, 1239, 1242.

Lithiumpikrat $LiC_6H_2O_7N_3$ (H 276). Dichte wäßr. Lösungen bei 18°: WALDEN, ULICH, *Ph. Ch.* **106**, 69. Dielektr.-Konst. wäßr. Lösungen bei 20,8°: WA., WERNER, *Ph. Ch.* **129**. 395. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0°, 18° und 100°: WA., U.; in Aceton bei 0°, 25° und 50°: WA., ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 449, 453; in Acetonitril bei 25°: WA., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 287.

Natriumpikrat (H 276; E I 134). Zur Krystallform vgl. JUSTIN-MUELLER, *J. Pharm. Chim.* [7] **28**, 16; *C.* **1923** IV, 520. Lösungsvermögen wäßr. Lösungen von Natriumpikrat für Hydrazinpikrat bei 15° und 20°: GILBERT, *J. phys. Chem.* **33**, 1240; für Nitrobenzol: v. EULER, *Z. El. Ch.* **23**, 195; von Natriumchlorid-Natriumpikrat-Lösung für komplexe Kobaltsalze und Trialkylammoniumpikrate: GI., *J. phys. Chem.* **33**, 1245; von Natriumnitrat-Natriumpikrat-Lösungen für Silberbromat: GI., *J. phys. Chem.* **33**, 1246. Geschwindigkeit der Ausscheidung aus übersättigten wäßr. Lösungen: W. M. FISCHER, *Z. anorg. Ch.* **145**, 339; GAPON, Ж. **61**, 1736; *C.* **1930** II, 5; bei Gegenwart von Alkohol bei 25°: GA., Ж. **61**, 2327; *C.* **1930** II, 689; bei An- oder Abwesenheit von Natriumsulfat, Natriumcarbonat und Natriumchlorid: GA., Ж. **61**, 2319; *C.* **1930** II, 1819. Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 323. Oberflächenspannung einer 0,1 n-wäßrigen und einer mit Nitrobenzol gesättigten wäßrigen Lösung: v. EULER, *Z. El. Ch.* **23**, 195. Hydrolytische Adsorption an Zuckerkohle: BARTELL, MILLER, *Am. Soc.* **45**, 1107. Lichtabsorption wäßriger und methylalkoholischer Lösungen, auch in Gegenwart von Salzen: v. HALBAN, EBERT, *Ph. Ch.* **112**, 337, 344. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: DUFF, BILLS, *Soc.* **1927**, 2375; THOMAS, MARUM, *Ph. Ch.* [A] **143**, 198; in absol. und in wasserhaltigem Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, AAS, *Ph. Ch.* **112**, 427; G., AARFLOT, *Ph. Ch.* **117**, 320; TH., M., *Ph. Ch.* [A] **143**, 201; in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* **260** [1918], S. 113; bei 25° TH., M., *Ph. Ch.* [A] **143**, 206; in wasserhaltigem Alkohol: G., *Ph. Ch.* **99**, 127; in Acetonitril bei 25°: WALDEN, BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 288. Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwischen der wäßr. Lösung und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULVARSKAYA, *Ph. Ch.* **123**, 335; an den Grenzflächen zwischen Lösungen in Wasser und Isoamylalkohol bei 18° und in Wasser und Butylalkohol bei 25°: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* **34**, 377.

Kaliumpikrat $KC_6H_2O_7N_3$ (H 276; E I 134). Zur Krystallform vgl. JUSTIN-MUELLER, *J. Pharm. Chim.* [7] **28**, 16; *C.* **1923** IV, 520; PATSCHOVSKY, *Ber. dtsch. bot. Ges.* **43**, 489; *C.* **1926** I, 2024. 1 l der bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthält 5,06 g (MOSER, RITSCHEL, *M.* **46**, 12). Dichte wäßr. Lösungen bei 18°: WALDEN, ULICH, *Ph. Ch.* **106**, 70. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0°, 18° und 100°: W., U.; in Acetonitril bei 25°: W., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 288. Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Erhitzungsgeschwindigkeit und der Menge des Kaliumpikrats: TAMMANN, KRÖGER, *Z. anorg. Ch.* **169**, 11. Schlagempfindlichkeit: T., KR., *Z. anorg. Ch.* **169**, 31.

Rubidiumpikrat $RbC_6H_2O_7N_3$ (H 276). 1 l der bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthält 3,80 g (MOSER, RITSCHEL, *M.* **46**, 12). — Caesiumpikrat $CsC_6H_2O_7N_3$ (H 276). 1 l der bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthält 3,08 g (MOSER, RITSCHEL, *M.* **46**, 12).

Kupferpikrat (H 276; E I 134). Explosionstemperatur und Empfindlichkeit gegen Schlag und reibenden Schlag: TAYLOR, RINKENBACH, *J. Franklin Inst.* **204**, 374; *C.* **1927** II, 2484. — $[Cu(OH_2)_4(NH_3)_4](C_6H_2O_7N_3)_2$. Grünlichbraune, metallisch glänzende Blättchen (EPHRAIM, *B.* **54**, 403). — Silberpikrat (H 276; E I 135). Elektrische Leitfähigkeit in Acetonitril bei 25°: WALDEN, BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 289. Färbt sich schon unterhalb des Verpuffungspunktes dunkelbraun und wird bei ca. 250—260° schwarz (TAMMANN, KRÖGER, *Z. anorg. Ch.* **169**, 14). Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Erhitzungsgeschwindigkeit und der Menge des Silberpikrats: T., KR. Explosionstemperatur und Empfindlichkeit gegen Schlag und reibenden Schlag: TAYLOR, RINKENBACH, *J. Franklin Inst.* **204**, 374; *C.* **1927** II, 2484. — $[Ag(NH_3)_2](C_6H_2O_7N_3)_2$. Gelbe, kaum lichtempfindliche Schuppen oder Nadeln (EPHRAIM, *B.* **54**, 404). Verwittert beim Aufbewahren an der Luft oder beim Erwärmen unter Abgabe von 1 Mol Ammoniak und färbt sich dabei rotgelb. Schmilzt bei höherem Erhitzen zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, die Gas entwickelt, aber erst weit oberhalb des Schmelzpunktes mit großer Heftigkeit explodiert. Ziemlich leicht löslich.

Bariumpikrat (H 277; E I 135). Explosionstemperatur und Empfindlichkeit gegen Schlag und reibenden Schlag: Taylor, RINKENBACH, *J. Franklin Inst.* **204**, 374; *C.* **1927** II, 2484. — $[Ba_2(HCO_2)_2](C_6H_2O_7N_3)_2 + 4H_2O$. *B.* Aus Bariumformiat und Pikrinsäure in heißem Wasser (WEINLAND, HENRICHSEN, *B.* **56**, 529, 534). Dunkelgelbe Prismen. Löslich in Wasser. — $[Ba_2(CH_3 \cdot CO_2)_2](C_6H_2O_7N_3)_2 + 7H_2O$. *B.* Aus Bariumacetat, Pikrinsäure und heißer wäßriger Essigsäure (WEINLAND, HENRICHSEN, *B.* **56**, 529, 533). Gelbe glänzende Krystalle. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, löslich in Eisessig. Explodiert beim Erhitzen.

$[Zn(OH_2)_4(NH_3)_4](C_6H_2O_7N_3)_2$ (vgl. H 277). Gelbe Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (EPHRAIM, *B.* **54**, 404). — $[Cd(OH_2)_4(NH_3)_4](C_6H_2O_7N_3)_2$. Gelbe Nadeln. Etwas löslich in heißem verdünnten Ammoniak (E.). — $[Cd_2(HCO_2)_2](C_6H_2O_7N_3)_2 + 6H_2O$. Gelbe mikroskopische Tafeln. Verpufft sehr heftig beim Erhitzen (WEINLAND, SCHLAICH, *Z. anorg. Ch.* **150**, 43). — $[Cd_2(CH_3 \cdot CO_2)_2](C_6H_2O_7N_3)_2 + CH_3 \cdot CO_2H + 3H_2O$. Dunkelgelbe Tafeln. Läßt sich aus 30%iger Essigsäure umkrystallisieren. Verpufft beim Erhitzen (W., SCH., *Z. anorg. Ch.* **150**, 40). — Quecksilberpikrat (H 277). Zur Darstellung vgl. FUNK, *Bio. Z.* **191**, 183.

Cer(III)-pikrat-acetat $[Ce_3^{III}(CH_3 \cdot CO_2)_3](C_6H_2O_7N_3)_3(CH_3 \cdot CO_2)_3 + 3H_2O$. *B.* Aus Cer(III)-acetat und Pikrinsäure in Wasser (WEINLAND, HENRICHSEN, *B.* **56**, 531, 537). Orangerote Tafeln. Monoklin prismatisch (W., SCHLAICH, *Z. anorg. Ch.* **150**, 40). D: 2,0 (W., H.). Zu ca. 2% löslich in Wasser (W., H.). — Zirkoniumpikrat $Zr(C_6H_2O_7N_3)_4$ (H 278). Unbeständig. Leicht löslich in Mineralsäuren (SPETER, *Metallbörse* **16**, 1449; *C.* **1926** II, 2741). Über Zirkoniumpikrate verschiedener Zusammensetzung vgl. STEIDLER, *Mikroch.* **2**, 131; *C.* **1924** II, 2601.

Bleipikrate: $Pb(C_6H_2O_7N_3)_2$ (H 278; E I 135). *B.* Beim Eintragen von 1 Mol Bleioxyd in eine heiße wäßrige Lösung von 2 Mol Pikrinsäure (A.-G. Lignose, D.R.P. 386617; *C.* **1924** I, 2632; *Frdl.* **14**, 389). Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Erhitzungsgeschwindigkeit und der Menge des Bleipikrats: TAMMANN, KRÖGER, *Z. anorg. Ch.* **169**, 14. Explosionstemperatur und Empfindlichkeit gegen Schlag und reibenden Schlag: TAYLOR, RINKENBACH, *J. Franklin Inst.* **204**, 374; *C.* **1927** II, 2484. — $Pb(C_6H_2O_7N_3)_2 + 4PbO$. *B.* Aus 1 Mol Bleipikrat und 4 Mol Bleioxyd oder aus 2 Mol Pikrinsäure und 5 Mol Bleioxyd in heißem Wasser (A.-G. Lignose, D.R.P. 407416; *C.* **1925** I, 2484; *Frdl.* **14**, 390). Dunkelgelb. Unlöslich in heißem Wasser. Explodiert bei Berührung mit einer Flamme. Gegen Schlag und Stoß empfindlicher als neutrales Bleipikrat. — $[Pb_2(CH_3 \cdot CO_2)_2](C_6H_2O_7N_3)_2 + H_2O$. Citronengelbe Tafeln (WEINLAND, PAUL, *Z. anorg. Ch.* **129**, 251).

Hexaquochrom(III)-pikrat. Mit Hilfe von Diazoessigester ermittelte Acidität in wäßr. Lösung bei 15°: BRÖNSTED, KING, *Ph. Ch.* **130**, 704. — Hexamminchrom(III)-pikrat $[Cr(NH_3)_6](C_6H_2O_7N_3)_3 + 2^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln. Wird im Vakuum über Phosphorpentoxyd wasserfrei (K., *Soc.* **125**, 1333). Löslichkeit in Wasser bei 17,5°: EPHRAIM, MOSIMANN, *B.* **55**, 1617. Gibt beim Kochen mit Wasser 3 Mol Ammoniak sofort, den Rest allmählich ab; beim Kochen mit Ammoniak erfolgt vollständige Zersetzung (K.). — Aquopentamminchrom(III)-pikrat $[Cr(OH_2)(NH_3)_5](C_6H_2O_7N_3)_3 + {}^1/_2 H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Gibt beim Erhitzen auf 100° das gesamte Wasser und einen Teil des Ammoniaks ab (KING, *Soc.* **127**, 2101). — Hydroxopentamminchrom(III)-pikrat $[Cr(OH)(NH_3)_5](C_6H_2O_7N_3)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Gelbe Krystalle (K., *Soc.* **125**, 1336). Wird im Vakuum über Phosphorpentoxyd wasserfrei und gibt dabei 2% des Ammoniaks ab. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: K., *Soc.* **127**, 2103. — Chloropentamminchrom(III)-pikrat $[CrCl(NH_3)_5](C_6H_2O_7N_3)_2$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser) (K., *Soc.* **125**, 1332). Beständig beim Erhitzen. Schwer löslich in Wasser. Gibt beim Kochen mit Wasser 2 Mol Ammoniak ab unter Ausfällung von Chrom(III)-hydroxyd.

$[Mn_2(CH_3 \cdot CO_2)_2](C_6H_2O_7N_3)_2 + 2CH_3 \cdot CO_2H$. Dunkelorangerote Tafeln. Läßt sich nicht umkrystallisieren und verpufft beim Erhitzen (WEINLAND, SCHLAICH, *Z. anorg. Ch.* **150**, 43).

Kobalt(II)-pikrat $Co(C_6H_2O_7N_3)_2$ (H 278). Dunkelrote Prismen (aus Alkohol). Explodiert beim Erhitzen auf dem Platinblech (BERNARDI, PIACENTINI, *G.* **56**, 130). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Methanol. Wird durch Mineralsäuren und Laugen zersetzt. — Hexamminkobalt(III)-pikrat $[Co(NH_3)_6](C_6H_2O_7N_3)_3$ (E I 135). Gelbe mikroskopische Nadeln (aus Wasser) (EPHRAIM, *B.* **54**, 402; E., MOSIMANN, *B.* **55**, 1615); schwefelgelbe Nadeln (MORGAN, KING, *Soc.* **121**, 1725). Die bei 18° gesättigte wäßrige Lösung ist $4{,}2 \times 10^{-4}$ molar (E., *B.* **56**, 1531); Löslichkeit in Wasser bei 9°: E., Mos. Zersetzt sich teilweise beim Erwärmen auf 95° oder beim Erwärmen mit Wasser (MORGAN, K.). Explodiert beim Erhitzen lebhaft (E., Mos.). — Aquopentamminkobalt(III)-pikrat $[Co(OH_2)(NH_3)_5](C_6H_2O_7N_3)_3$. Zur Konstitution vgl. a. DUFF, BILLS, *Soc.* **1927**, 2371. Gelbe Nadeln (MORGAN, KING, *Soc.* **121**, 1723, 1726; K., *Soc.* **127**, 2102). Die bei 17,5° gesättigte wäßrige Lösung ist $2{,}4 \times 10^{-4}$ molar (EPHRAIM, *B.* **56**, 1531). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: D., B. Ist bei Zimmertemperatur stabil; gibt beim Erhitzen auf 95° ca. $^2/_5$ des Ammoniaks ab (M., K.). Zersetzt sich beim Erwärmen in Wasser (M., K.). Gibt beim Um-

krystallisieren aus Pikrinsäure-Lösung die Verbindung $[Co(NH_3)_5(C_6H_2O_7N_3)](C_6H_2O_7N_3)_2 + 3H_2O$ (s. u.) (D., B.). — Chloropentamminkobalt(III)-pikrat $[CoCl(NH_3)_5](C_6H_2O_7N_3)_2$. Bräunlichgelbe Nadeln (aus Wasser) (EPHRAIM, *B.* **54**, 402; **56**, 1538), rötlichbraune Nadeln (MORGAN, KING, *Soc.* **121**, 1725). Die bei 19° gesättigte wäßrige Lösung ist $1,7 \times 10^{-4}$ molar (E., B. **56**, 1531); die wäßr. Lösung ist gelb (M., K.). Ist bei Zimmertemperatur sehr stabil: gibt beim Erhitzen auf 95° nur wenig Ammoniak ab (M., K.). Zersetzt sich beim Erwärmen in Wasser (M., K.). — $[CoBr(NH_3)_5](C_6H_2O_7N_3)_2$. Gelbe bis gelbbraune Nadeln. Die bei 20° gesättigte wäßrige Lösung ist 3×10^{-4} molar (E., *B.* **56**, 1531, 1539). — $[CoI(NH_3)_5](C_6H_2O_7N_3)_2$. Grüngelbe Krystalle. Die bei 20° gesättigte wäßrige Lösung ist 5×10^{-5} molar (E., *B.* **56**, 1531, 1539). — $[Co(NO_2)(NH_3)_5](C_6H_2O_7N_3)_2$. Gelbe haarähnliche Krystalle (aus verd. Essigsäure). Die bei 19° gesättigte wäßrige Lösung ist $5,0 \times 10^{-4}$ molar (E., *B.* **56**, 1532, 1540). — $[Co(NO_3)(NH_3)_5](C_6H_2O_7N_3)_2$. Hellorangegelbe Nadeln. Die bei 18° gesättigte wäßrige Lösung ist $5,9 \times 10^{-4}$ molar (E., *B.* **56**, 1532, 1541). — Pikratopentamminkobalt(III)-pikrate: $[Co(NH_3)_5C_6H_2O_7N_3](C_6H_2O_7N_3)_2 + 3H_2O$. *B.* Aus Aquopentamminkobalt(III)-nitrat und 3 Mol Natriumpikrat oder Pikrinsäure (DUFF, BILLS, *Soc.* **1927**, 2370, 2371). Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). — $[Co(NH_3)_5C_6H_2O_7N_3](OH)(C_6H_2O_7N_3) + 2H_2O$. Braune Mikrokrystalle (aus Wasser). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: D., B., *Soc.* **1927**, 2371. — Diaquotetramminkobalt(III)-pikrat $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4](C_6H_2O_7N_3)_3$. Gelbe Nadeln. Wandelt sich beim Aufbewahren in der Mutterlauge in Prismen um (EPHRAIM, *B.* **56**, 1538). — trans-Dichlorotetramminkobalt(III)-pikrat, Praseopikrat $[Co(NH_3)_4Cl_2]C_6H_2O_7N_3$. Löslichkeit in Wasser bei 0°: BRÖNSTED, PETERSEN, *Am. Soc.* **43**, 2269; in wäßr. Salzlösungen bei 0°: BR., *Am. Soc.* **44**, 889. — cis-Dinitrotetramminkobalt(III)-pikrat, Flavopikrat $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]C_6H_2O_7N_3$. Plättchen. Löslich in heißem Wasser (EPHRAIM, *B.* **56**, 1541). Die bei 23° gesättigte wäßrige Lösung ist $1,58 \times 10^{-3}$ molar. — trans-Dinitrotetramminkobalt(III)-pikrat, Croceopikrat $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]C_6H_2O_7N_3$. Gelbe haarähnliche Krystalle (aus verd. Essigsäure). Wandelt sich beim Aufbewahren in der Mutterlauge in Nadeln, Blättchen oder Prismen um (E., *B.* **56**, 1542). Löslichkeit in Wasser bei 18°: 0,0056 (Mol/l (E.); bei 20°: 0,0070 Mol/l (BRÖNSTED, PETERSEN, *Am. Soc.* **43**, 2268). — Carbonatotetramminkobalt(III)-pikrat. Nadeln (E., *B.* **54**, 402).

$[Ni(OH_2)_3(NH_3)_3](C_6H_2O_7N_3)_2$. Grünstichig gelbe mikroskopische Nadeln. Geht beim Erhitzen im Ammoniakstrom auf 110° in ein nicht näher beschriebenes Salz $[Ni(OH_2)(NH_3)_5](C_6H_2O_7N_3)_2$ über (EPHRAIM, *B.* **54**, 403). Verliert beim Erhitzen im offenen Gefäß auf 100° unter Braungelbfärbung ca. 4% an Gewicht und nimmt beim Aufbewahren an der Luft die grünlichgelbe Farbe und das ursprüngliche Gewicht wieder an.

b) Pikrate von organischen Verbindungen basischen Charakters, die in diesem Handbuch vor Pikrinsäure abgehandelt sind.

Pikrat des Bis-[3-nitro-phenyl]-jodoniumhydroxyds (E II **5**, 191) $C_{12}H_8O_4N_2I \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Prismen. F: ca. 194° (VORLÄNDER, *B.* **58**, 1899). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat des O-Methyl-hydroxylamins (E II **1**, 275). F: 175° (TRAUBE, OHLENDORF, ZANDER, *B.* **53**, 1486). — Pikrat des Dimethyltellurdihydroxyds (E II **1**, 279). Gelbe Plättchen (VERNON, *Soc.* **117**, 93). — Pikrat des Acetamidins (E II **2**, 183) $C_2H_6N_2 + C_6H_3O_7N_3$ (H 278). Orangefarbene Prismen (aus Wasser). F: 252° (korr.) (FARGHER, *Soc.* **117**, 674). — Tripikrat des Butan-tricarbonsäure-(1.2.2)-trihydrazids (E II **2**, 685) $C_7H_{16}O_3N_6 + 3C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 185°; löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform (CURTIUS, GUND, *J. pr.* [2] **107**, 187). — Pikrat des Propen-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-diäthylester-(1.3)-diamids-(1.3) (E II **2**, 711) $C_{11}H_{16}O_6N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 196—197° (korr.) (URUSHIBARA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 33; *C.* **1927** I, 2061). Schwer löslich in absol. Alkohol, leicht in heißem 96%igem Alkohol. Beständig gegen Bromwasserstoffsäure.

Pikrat des Guanidins (E II **3**, 69) $CH_5N_3 + C_6H_3O_7N_3$ (H 279; E I 135). Gelbe bis orangegelbe Blätter (aus Wasser). F: 310° (Zers.) (PHILIPPI, MORSCH, *B.* **60**, 2121), 314° (BLAGOWESTSCHENSKI, *Bio. Z.* **157**, 214), 316° (PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 299). Löslichkeit in Wasser zwischen 7,5° (1 g in 2898,5 g gesättigter Lösung) und 92° (1 g in 115,7 g gesättigter Lösung) und in 50%igem Alkohol zwischen 8° (1 g in 830,1 g gesättigter Lösung) und 74° (1 g in 60,2 g gesättigter Lösung): MEDES, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **23** [1925/26], 237; vgl. a. GREENWALD, *Biochem. J.* **20**, 666; KUEN, *Bio. Z.* **187**, 288. Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 50°: WHITE, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **20** V, 322; *C.* **1927** II, 1967. Über die Bildung eines komplexen Pikrats mit Nucleinsäure vgl. WHITE. — Pikrat des Acetylguanidins (E II **3**, 73) $C_3H_7ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbes krystallines Pulver (aus Wasser). F: ca. 300° (Zers.) (ANDREASCH, *M.* **46**, 641). — Pikrat des Propionylguanidins (E II **3**, 74) $C_4H_9ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 227° (ANDREASCH, *M.* **46**, 643). Löslich

in heißem Wasser und siedendem Alkohol. — Pikrat des Butyrylguanidins (E II 3, 74) $C_5H_{11}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: ca. 225° (Zers.) (ANDREASCH, *M.* **46**, 644). Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, schwer in Äther. — Pikrat des Isobutyrylguanidins (E II 3, 74) $C_5H_{11}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300° (ANDREASCH, *M.* **46**, 645). Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol. — Pikrat des Guanylharnstoffs (E II 3, 74) $C_2H_6ON_4 + C_6H_3O_7N_3$ (H 279). Färbt sich bei 235° rot und zersetzt sich bei 265° ohne zu schmelzen (DAVIS, *Am. Soc.* **43**, 2232). Löslichkeit in Natronlauge, Pikrinsäure- und Natriumpikrat-Lösung: DODD, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 146 T; *C.* **1922** IV, 477. — Pikrat des Dicyandiamids (E II 3, 75). Schmilzt unter Zersetzung bei 310—320° (DAVIS, *Am. Soc.* **43**, 2232). — Verbindungen von Silberpikrat mit Dicyandiamid: $AgC_6H_2O_7N_3 + C_2H_4N_4$. Gelbe Krystalle. Erweicht bei 235° unter Bräunung und Abscheidung eines gelben Sublimats (HARGER, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 1108; *C.* **1921** II, 398). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. — $AgC_6H_2O_7N_3 + 2C_2H_4N_4$. Gelatinös (JOHNSON, *J. ind. Eng. Chem.* **13**, 533; *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 125 T; *C.* **1921** IV, 695, 980).

Pikrat des S-Äthyl-isothioharnstoffs (E II 3, 132) $C_3H_8N_2S + C_6H_3O_7N_3$ (H 280; E I 136). F: 186° (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 147). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Pikrat des S-[α-Oxy-isopropyl]-isothioharnstoffs (E II 3, 133) $C_4H_{10}ON_2S + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 193—194° (TAYLOR, *Soc.* **121**, 2271). — Pikrat des S-Carbomethoxy-isothioharnstoffs (E II 3, 133). Gelb. F: 207—210° (DIXON, KENNEDY, *Soc.* **117**, 85). Schwer löslich. — Pikrat des S-Carbäthoxy-isothioharnstoffs (E II 3, 133). Gelb. F: 150—151° (DIXON, KENNEDY, *Soc.* **117**, 83). Schwer löslich. — Pikrat des Pseudothiohydantoinsäure-methylesters (E II 3, 179). Zersetzt sich bei 175° (TAYLOR, *Soc.* **117**, 9). — Pikrat der Methyltellurinsäure (E II 4, 541). Gelb (VERNON, *Soc.* **117**, 86).

Pikrat des Methylamins (E II 4, 546) $CH_5N + C_6H_3O_7N_3$ (H 280). Existiert in 3 Modifikationen (RIES, *Z. Kr.* **55**, 456): 1. Rhombisch bipyramidal (aus Wasser, Essigester und anderen Lösungsmitteln zwischen 0° und 20°). Geht beim Erhitzen auf 58° in die 2. Modifikation über. 2. Rhombisch bisphenoidisch (aus Wasser zwischen 65° und 20°). D^{15}: 1,679. Geht beim Erhitzen auf 64° in die 3. Modifikation über. 3. Von 62—64° aufwärts stabil bis zum Schmelzpunkt. Undurchsichtig. F: 215°. — Pikrat des Dimethylamins (E II 4, 550) $C_2H_7N + C_6H_3O_7N_3$ (H 280). Existiert in zwei Modifikationen (RIES, *Z. Kr.* **55**, 466): 1. Gelbe Tafeln (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal. 2. Rhombische Krystalle. Bildet sich aus der unterkühlten Schmelze zwischen 159° und 152°. Stabil vom Erstarrungspunkt der Schmelze bis zu ca. 70—80° (R.). F: 165—166° (R.), 160—161° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 502). Bleibt beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt stabil (R.). D^{15}: 1,539 (R.). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 155° und 170°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 502. Viscosität der Schmelze zwischen 160° und 170°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 24. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 155° und 170°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 6. — Pikrat des Trimethylamins (E II 4, 553) $C_3H_9N + C_6H_3O_7N_3$ (H 280). Existiert in 3 Modifikationen (RIES, *Z. Kr.* **55**, 471): 1. Monoklin prismatische Krystalle (aus Essigester bei 8—10°). D^{15}: 1,507. 2. Entsteht bei der Verdunstung der wäßr. Lösung über Schwefelsäure bei 12°. Schwefelgelbe Täfelchen. Monoklin prismatisch. Die 1. Modifikation wandelt sich beim Erhitzen auf 78°, die 2. bei etwa 70° in eine 3. pleochroitische (gelb-bräunlich) Modifikation um. — Pikrat des Trimethylaminoxyds (E II 4, 556) $C_3H_9ON + C_6H_3O_7N_3$ (H 280; E I 136). Krystalle (aus Wasser). F: 198—200° (HOPPE-SEYLER, SCHMIDT, *Z. Biol.* **87**, 64; *C.* **1928** II, 1783), 200° (STRECKER, BALTES, *B.* **54**, 2702). — Pikrat des Tetramethylammoniumhydroxyds (E II 4, 557), Tetramethylammoniumpikrat $C_4H_{12}N \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$ (H 280; E I 136). Existiert in 3 Modifikationen (RIES, *Z. Kr.* **55**, 477): 1. Triklin asymmetrische Krystalle (aus Wasser zwischen 0° und 5°). D^{17}: 1,465—1,470. 2. Pseudohexagonale Krystalle (aus Wasser zwischen 10° und 38°). D^{18}: 1,421. 3. Hexagonale Krystalle. Stabil von 38° bis zum Schmelzpunkt. F: 313°; D: 1,42 (WALDEN, ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 442, 452). Elektrische Leitfähigkeit in Äthylenchlorid bei 25°: W., BUSCH, *Ph. Ch.* [A] **140**, 96; in Aceton bei 0°, 25° und 50°: W., U., BUSCH; in Acetonitril bei 25°: W., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 277. — Pikrat des Trimethyl-[α-oxy-allyl]-ammoniumhydroxyds (E II 4, 563) $C_6H_{14}ON \cdot C_6H_2O_7N_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 149° (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1929**, 13). — Pikrat des Trimethyl-[α-äthoxy-allyl]-ammoniumhydroxyds (E II 4, 563) $C_8H_{18}ON \cdot C_6H_2O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 111—112° (I., R., *Soc.* **1929**, 13). — Pikrat des Trimethyl-[α-oxy-β-oxo-äthyl]-ammoniumhydroxyds (E II 4, 563) $C_5H_{12}O_2N \cdot C_6H_2O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 182—184° (I., R., *Soc.* **1929**, 14). — Pikrat des Trimethyl-[α-äthoxy-β-oxo-äthyl]-ammoniumhydroxyds (E II 4, 563) $C_7H_{16}O_2N \cdot C_6H_2O_7N_3$. Prismen (aus wasserhaltigem Alkohol). F: 168° (I., R., *Soc.* **1929**, 14).

Pikrat des Methylguanidins (E II 4, 570) $C_2H_7N_3 + C_6H_3O_7N_3$ (H 280). Existiert nach LECHER (*A.* **455**, 146, 157) und CHUDOBA (*A.* **455**, 164) in 3 Formen. α-Form. Entsteht

aus dem rohen Pikrat sowie aus den beiden andern Formen durch Umlösen aus wäßr. Pikrinsäure. Ist in größerer Masse gelb; die einzelnen Krystalle sind in der Durchsicht unter dem Mikroskop grünlichgelb gefärbt. F: 200,5—201,5° (die Schmelze ist tieforange). Löslichkeit in absol. Alkohol: 0,53 g in 100 cm³ bei 19,5°. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; etwas löslich in Nitrobenzol. Zersetzt sich bei Belichtung unter Dunkelfärbung. Unterscheidet sich von der γ-Form durch Krystallform und optisches Verhalten. Krystallographische Untersuchung: CHUDOBA, *A.* **455**, 165. — β-Form. *B.* Aus dem rohen Pikrat sowie aus der α-Form durch Umlösen aus Wasser oder Alkohol (LECHER, *A.* **455**, 158; vgl. a. FROMM, *A.* **442**, 149). Orangegelbe Krystalle. Wandelt sich beim Erhitzen auf 140—170° sowie beim Schütteln unter Alkohol oder Wasser in die γ-Form um (L.). Löslichkeit in absol. Alkohol: 0,63 g in 100 cm³ bei 19,3° (L.). Krystallographische Untersuchung: CHUDOBA, *A.* **455**, 166. — γ-Form. *B.* Aus der β-Form durch Erhitzen auf 154° oder Schütteln unter Alkohol oder Wasser (LECHER, *A.* **455**, 159). Gelbe Krystalle. F: 198—200,5° (unkorr.); die Schmelze ist tief orangefarben. Löslichkeit in absol. Alkohol wie die der α-Form, unterscheidet sich von der α-Form durch Krystallform und optisches Verhalten (L.). Krystallographische Untersuchung: CHUDOBA, *A.* **455**, 167. — Über Methylguanidinpikrat liegen ferner folgende Angaben vor: F: 199—200° (PHILLIPS, CLARKE, *Am. Soc.* **45**, 1756), 198,5—199,5° (PHILIPPI, MORSCH, *B.* **60**, 2121), 198—199° (TRAUBE, GORNIAK, *Z. ang. Ch.* **42**, 380). In 100 cm³ Wasser lösen sich bei 10° 132 mg, bei 20° 178 mg (GREENWALD, *Biochem. J.* **20**, 666).

Pikrat des 1-Methyl-biguanids (E II **4**, 572) $C_3H_9N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 267—268° (PHILIPPI, MORSCH, *B.* **60**, 2121). — Pikrat des N.N-Dimethyl-guanidins (E II **4**, 574) $C_3H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$ (H 280; E I 136). Krystalle (aus Wasser). F: 229—230° (PHILLIPS, CLARKE, *Am. Soc.* **45**, 1757), 228° (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **153**, 159). In 100 cm³ Wasser lösen sich bei 10° 0,117 g, bei 20° 0,162 g (GREENWALD, *Biochem. J.* **20**, 666). Über Verwechslung von aus menschlichem Harn dargestellten Präparaten mit Kreatininpikrat vgl. WHITE, *J. biol. Chem.* **71**, 423. — Pikrat des N.N.N′-Trimethyl-guanidins (E II **4**, 574) $C_4H_{11}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 151—152° (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **153**, 162). — Pikrat des N.N′.N″-Trimethyl-guanidins (E II **4**, 578) $C_4H_{11}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 216° (SCH., K.). — Pikrat des Pentamethylguanidins (E II **4**, 578) $C_6H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$ (E I 136). Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 165—166° (korr.) (LECHER, GRAF, *B.* **56**, 1329). — Pikrat des Hexamethylguanidiniumhydroxyds (E II **4**, 580) $C_7H_{18}N_3 \cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 120—121° (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 71). Leicht löslich in Alkohol. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: L., *A.* **455**, 156. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: L. — Verbindung von Hexamethylguanidiniumpikrat mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_7H_{18}N_3 \cdot C_6H_2O_7N_3 + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 73,5—75° (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 72). Nimmt bei Belichtung eine beständige ziegelrote Farbe an. — Verbindung von Hexamethylguanidiniumpikrat mit Pikrinsäure $C_7H_{18}N_3 \cdot C_6H_2O_7N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Blätter (aus absol. Alkohol). F: 68,5—71,5° (L., G.). — Verbindung von Hexamethylguanidiniumpikrat mit Natriumpikrat $C_7H_{18}N_3 \cdot C_6H_2O_7N_3 + NaC_6H_2O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 165—166,5° (L., G.).

Pikrat des Tetramethylisothioharnstoff-hydroxymethylats (E II **4**, 580), Pentamethylthiuroniumpikrat $C_6H_{15}N_2S \cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 91,5—93,5° (LECHER, HEUCK, *A.* **438**, 180). Gibt beim Erhitzen eine orangegelbe Schmelze, zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Dunkelfärbung und Verpuffung. — Verbindung von Pentamethylthiuroniumpikrat mit Natriumpikrat $C_6H_{15}N_2S \cdot C_6H_2O_7N_3 + NaC_6H_2O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 175,5—177,5° (korr.) (LECHER, *A.* **455**, 153). Verpufft bei höherer Temperatur. Leicht löslich in Aceton, schwer löslich in Wasser (L.).

Pikrat des Äthylamins (E II **4**, 586) $C_2H_7N + C_6H_3O_7N_3$ (H 280). Kommt nach RIES (*Z. Kr.* **55**, 459) in 3 Modifikationen vor. 1. Monoklin prismatische Krystalle (aus heißem Wasser und Essigester). D^{15}: 1,609. Die Schmelze läßt sich stark unterkühlen. Die 2. Modifikation bildet sich aus dem Schmelzfluß neben der 1. Modifikation. Isabellgrau bis haselnußbraun dichroitisch. Die 3. Modifikation ist labil, faserig und zum Teil undurchsichtig. F: 169,8° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 498). Die pulverisierte 1. Modifiktaion schmilzt schon bei 162° (R.). Spezif. Vol. des geschmolzenen Salzes zwischen 170° und 180°: W., U., B. Viscosität der Schmelze zwischen 170° und 180°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 24. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 170° und 180°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 5; der Lösung in Acetonitril bei 25°: W., B., *Ph. Ch.* [A] **144**, 281. — Pikrat des Methyläthylamins (E II **4**, 589) $C_3H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Existiert in 3 Modifikationen (RIES, *Z. Kr.* **55**, 468). 1. Gelbgrüne Krystalle (aus Wasser). Triklin pinakoidal. Stark pleochroitisch. F: 98° (R.; MEISENHEIMER, *A.* **428**, 258), 96,8° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 502). D^{15}: 1,517 (R.).

Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 90° und 170°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 503. Viscosität der Schmelze zwischen 100° und 170°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 24. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 90° und 170°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 6. Leicht löslich in heißem Alkohol (M.). 2. Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal. D^{15}: 1,522 (R.). 3. Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). Rhombisch. F: 144—148°; D^{15}: 1,518 (R.). — Pikrat des Dimethyläthylamins (E II **4**, 590) $C_4H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$ (H 280). Existiert in 2 Modifikationen (RIES, *Z. Kr.* **55**, 473). 1. Monokline (wahrscheinlich domatische) Krystalle (aus Wasser). D^{15}: 1,413. 2. Rhombische (wahrscheinlich pyramidale) Krystalle. Entsteht beim Erwärmen der 1. Modifikation auf 26°. F: 200—203° (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1006, 1008), 196° bzw. 206—208° je nach der Korngröße (R.). — Pikrat des Trimethyläthylammoniumhydroxyds (E II **4**, 590) $C_5H_{14}N \cdot C_6H_2O_7N_3$ (H 280). Dihexagonal bipyramidale Krystalle (aus Wasser) (RIES, *Z. Kr.* **55**, 482). F: 299—300°. D^{16}: 1,394.

Pikrat des Diäthylamins (E II **4**, 590) $C_4H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Äthylenchlorid + Tetrachlorkohlenstoff). Krystallisiert aus Benzol oder Äthylenchlorid mit 1 Mol Benzol oder 1 Mol Äthylenchlorid (WALDEN, BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 285). F: 70,2° (W., ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 503), 71,5° (DELABY, *C. r.* **182**, 141). D: 1,36 (W., BIRR). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 75° und 190°: W., U., BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 503. Viscosität der Schmelze zwischen 75° und 190°: W., U., BIRR, *Ph. Ch.* **131**, 24. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 75° und 190°: W., U., BIRR, *Ph. Ch.* **131**, 6; der Lösungen in Äthylenchlorid bei 25°: W., BUSCH, *Ph. Ch.* [A] **140**, 99; in Methanol: GOLDSCHMIDT, MARUM, THOMAS, *Ph. Ch.* **129**, 226; in Aceton bei 25°: W., U., BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 444; in Acetonitril bei 25°: W., BIRR. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Aceton und Benzonitril bei 19—20°: W., WERNER, *Ph. Ch.* **124**, 410, 419. — Pikrat des Methyldiäthylamins (E II **4**, 593) $C_5H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Existiert in 2 Modifikationen (RIES, *Z. Kr.* **55**, 474): 1. Goldgelbe Krystalle (aus Essigester). Monoklin prismatisch. D^{15}: 1,426. 2. Entsteht aus der 1. beim Erhitzen auf 52° und aus der erstarrenden Schmelze. F: ca. 182°. Die unterkühlte Schmelze erstarrt zwischen 174° und 168°. — Pikrat des Dimethyldiäthylammoniumhydroxyds (E II **4**, 593) $C_6H_{16}N \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$ (H 280). Dihexagonale bipyramidale Krystalle (aus Wasser) (RIES, *Z. Kr.* **55**, 483). D^{18}: 1,376.

Pikrat des Triäthylamins (E II **4**, 593) $C_6H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$ (H 280). Existiert in 3 Modifikationen (RIES, *Z. Kr.* **55**, 476): 1. Gelbe Krystalle (aus Äthylacetat). Rhombisch. D^{15}: 1,392. 2. Stabil von 43—132°. Entsteht beim Erhitzen der 1. Modifikation auf 43°. 3. Stabil von 132° bis zum Schmelzpunkt. F: 173° (R.), 174,5° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 504), 175° (INGOLD, JESSOP, *Soc.* **1929**, 2361). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 170° und 195°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 504. Viscosität der Schmelze zwischen 170° und 195°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 25. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 170° und 195°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 6. Löslichkeit in wäßr. Natriumchlorid-Natriumpikrat-Lösungen: GILBERT, *J. phys. Chem.* **33**, 1245. Elektrische Leitfähigkeit in Äthylenchlorid bei 25°: W., BUSCH, *Ph. Ch.* [A] **140**, 99; in Acetonitril bei 25°: W., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 287. — Pikrat des Triäthylaminoxyds (E II **4**, 596) (H 280). F: 165° (STRECKER, BALTES, *B.* **54**, 2706). — Pikrat des Methyltriäthylammoniumhydroxyds (E II **4**, 596) $C_7H_{18}N \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$ (H 280; E I 136). Existiert in 2 Modifikationen (RIES, *Z. Kr.* **55**, 484): 1. Monokline prismatische Krystalle (aus Wasser oder Essigsäureäthylester von ca. 11° an abwärts). D^{15}: 1,367. 2. Dihexagonale bipyramidale Krystalle (aus Wasser oder Essigsäureäthylester von 14° an aufwärts). D^{18}: 1,360.

Pikrat des Tetraäthylammoniumhydroxyds (E II **4**, 596), Tetraäthylammoniumpikrat $C_8H_{20}N \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$ (H 280). Existiert in 2 Modifikationen (RIES, *Z. Kr.* **55**, 493): 1. Monokline prismatische Krystalle (aus Essigester bei 14°). D^4: 1,412; D^{16}: 1,399. Wandelt sich beim Erhitzen auf 58° in die 2. Modifikation um. 2. Dihexagonale bipyramidale Krystalle (aus Wasser). Wandelt sich bei ca. 50° wieder in die 1. Modifikation um. Stabil bis zum Schmelzpunkt. F: 254° (R.), 255,8° (WALDEN, ULICH, LAUN, *Ph. Ch.* **114**, 286), 256° (W., ULICH, *Ph. Ch.* **106**, 72). D: 1,4 (W., BUSCH, *Ph. Ch.* [A] **140**, 93). Dichte wäßr. Lösungen bei 18°: W., ULICH. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0°, 18° und 100°: W., ULICH; in Äthylenchlorid bei 0°, 25° und 50°: W., BUSCH; in Methanol und Alkohol bei 0°, 25° und 56°: W., ULICH, LAUN, *Ph. Ch.* **114**, 286; in Aceton bei 0°, 25° und 50°: W., ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 439; in Acetonitril bei 0°, 25° und 50°: W., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 275. Einfluß von Wasser, Methanol, Alkohol und Aceton auf die Beweglichkeit der Ionen: LATTEY, *Phil. Mag.* [7] **6**, 264; *C.* **1928** II, 2430. Dielektr.-Konst. wäßr. Lösungen bei 21°: W., WERNER, *Ph. Ch.* **129**, 395; der Lösungen in o-Dichlorbenzol: W., ULICH, WERNER, *Ph. Ch.* **116**, 272; ULICH, *Z. El. Ch.* **31**, 413; von Lösungen in Aceton, Benzonitril, o-Nitro-toluol und Cyanessigsäuremethylester bei 20°: W., WERNER, *Ph. Ch.* **124**, 410. — Pikrat des Triäthyl-[α-oxy-allyl]-ammoniumhydroxyds (E II **4**, 600). Prismatische Nadeln (aus Wasser). F: 145° (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1929**, 13). — Pikrat des Triäthyl-[α-äthoxy-allyl]-ammoniumhydroxyds (E II **4**, 600) $C_{11}H_{24}ON \cdot C_6H_2O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 122—123° (I., R., *Soc.* **1929**, 12). — Pikrat des Triäthyl-[α-oxy-

β-oxo-äthyl]-ammoniumhydroxyds (E II 4, 601) $C_8H_{18}O_2N\cdot C_6H_2O_7N_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 195—196° (I., R., *Soc.* **1929**, 14). Schwer löslich in absol. Alkohol. — Pikrat des Triäthyl-[α-äthoxy-β-oxo-äthyl]-ammoniumhydroxyds (E II 4, 601) $C_{10}H_{22}O_2N\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 110—111° (I., R., *Soc.* **1929**, 14).

Pikrat des Äthylguanidins (E II 4, 609) $C_3H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 178—180° (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **154**, 296). — Pikrat des N.N-Dimethyl-N'-äthyl-guanidins (E II 4, 609) $C_5H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 148—152° (SCH., K., *H.* **154**, 300). — Pikrat des N.N-Diäthyl-guanidins (E II 4, 611) $C_5H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 220° (Zers.) (FROMM, *A.* **447**, 290). — Pikrat des N.N.N'-Trimethyl-N''.N''-diäthyl-guanidins (E II 4, 612) $C_8H_{19}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 126—127° (korr.) (LECHER, *A.* **455**, 162). — Pikrat des S·N.N-Trimethyl-N'.N'-diäthyl-thiuroniumhydroxyds (E II 4, 613) $C_8H_{19}SN_2\cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 80—83° (korr.) (LECHER, HEUCK, *A.* **438**, 183). — Pikrat des Pentaäthylguanidins (E II 4, 613) $C_{11}H_{25}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 92,5—94° (korr.) (LECHER, *A.* **455**, 164). — Pikrat des Pentamethyl-äthyl-guanidiniumhydroxyds (E II 4, 614) $C_8H_{20}N_3\cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 96—99° (korr.) (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 74). — Pikrat des N.N.N'-Trimethyl-N'.N''.N''-triäthyl-guanidiniumhydroxyds (E II 4, 614) $C_{10}H_{24}N_3\cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 43—45° (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 75; **455**, 163). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester und Chloroform. — Pikrat des S.N.N'-Trimethyl-N.N'-diäthyl-thiuroniumhydroxyds (E II 4, 164) $C_8H_{19}SN_2\cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 52,5—53,5° (LECHER, *A.* **445**, 60). — Pikrat des Hexa-äthylguanidiniumhydroxyds (E II 4, 614) $C_{13}H_{30}N_3\cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 90,5—92° (LECHER, *A.* **455**, 153). Leicht löslich in Alkohol. — Verbindung von Hexaäthylguanidiniumpikrat mit Natriumpikrat $C_{13}H_{30}N_3\cdot C_6H_2O_7N_3 + NaC_6H_2O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 164—166° (LECHER, *A.* **455**, 153). Sehr leicht löslich in Aceton.

Pikrat des Dimethyl-[β-chlor-äthyl]-amins (E II 4, 617) $C_4H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 126—127° (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1014). — Pikrat des Dimethyl-äthyl-[β-chlor-äthyl]-ammoniumhydroxyds (E II 4, 618) $C_6H_{15}ClN\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Durchscheinende gelbe Nadeln. F: 192—193° (H., I., *Soc.* **1927**, 1014). — Pikrat des Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amins (E II 4, 618). Scheidet sich aus kalter Lösung in Nadeln, aus heißer Lösung als kompakte Masse ab. F: 116—117° (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2437).

Pikrat des Propylamins (E II 4, 619) $C_3H_9N + C_6H_3O_7N_3$ (H 281). Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). Monoklin, wahrscheinlich domatisch (RIES, *Z. Kr.* **55**, 461). F: 145° (R.), 144° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 499). D^{15}: 1,554 (R.). Spezif. Vol. des geschmolzenen Salzes zwischen 145° und 160°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 499. Viscosität der Schmelze zwischen 130° und 160°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 24. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 130° und 160°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 5; der Lösung in Äthylenchlorid bei 25°: W., BUSCH, *Ph. Ch.* [A] **140**, 101. — Pikrat des Methylpropylamins (E II 4, 621). Ölig (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* **61**, 1427). — Pikrat des Dimethylpropyl-amins (E II 4, 621) $C_5H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Äthylacetat). F: 108—109° (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1007). — Pikrat des Trimethylpropylammonium-hydroxyds (E II 4, 621), Trimethylpropylammoniumpikrat $C_6H_{16}N\cdot C_6H_2O_7N_3$. Existiert in 4 Modifikationen (RIES, *Z. Kr.* **55**, 485): 1. Triklin pinakoidale Krystalle aus Essigester bei 10—14°. 2. Pseudohexagonale Krystalle. Labil. 3. Hexagonale Krystalle. Bildet sich aus der erstarrenden Schmelze. Die 4. Modifikation (?) ist von 150—160° bis zum Schmelzpunkt stabil. F: 207° (R.), 195—196° (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1015). D^{16}: 1,413 (R.). — Pikrat des Methyläthylpropylamins (E II 4, 621). Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 94—95° (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 259). — Pikrat des Methyläthyl-propylaminoxyds (E II 4, 621) $C_6H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Körner (aus Wasser oder Alkohol). F: 106—107° (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 260). — Pikrat des Dimethyl-äthylpropylammoniumhydroxyds (E II 4, 621) $C_7H_{18}N\cdot C_6H_2O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 185—187° (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1006). — Pikrat des Triäthylpropylammoniumhydroxyds (E II 4, 621), Triäthylpropylammonium-pikrat $C_9H_{22}N\cdot C_6H_2O_7N_3$. Ist polymorph (RIES, *Z. Kr.* **55**, 496). 1. Modifikation: Goldgelbe grünstichige Krystalle (aus Essigester oder Wasser bei Zimmertemperatur). Monoklin prismatisch. Wandelt sich bei 71° in eine andere 4. (?) Modifikation um. 2. Labile Modifikation: Rhombische oder monokline Krystalle. 3. Modifikation: Hexagonale Krystalle (aus Wasser bei Zimmertemperatur oder aus dem Schmelzfluß). Stabil von 109° an aufwärts, labil bis zur Zimmertemperatur, wandelt sich hier in die 1. Modifikation um. F: 144° (R.), 144,2° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 506). D^{18}: 1,326 (R.). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 145° und 210°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 506. Viscosität der Schmelze zwischen 145° und

210°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 25. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 142° und 210°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 7; der Schmelze und der Aceton-Lösung: Ulich, Birr, *Z. ang. Ch.* **41**, 1143, 1144.

Pikrat des Dipropylamins (E II 4, 622) $C_6H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$ (H 281). Krystalle (aus Äthylenchlorid) (Walden, Ulich, Birr, *Ph. Ch.* **130**, 503). Rotgelbe pseudohexagonale Täfelchen (aus Wasser); monoklin sphenoidisch (Ries, *Z. Kr.* **55**, 470). F: 101° (R.), 98,6° (W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 503); die feinst pulverisierte Substanz schmilzt bei 93° (R.). D[16]: 1,355 (R.). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 100° und 190°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 503. Viscosität der Schmelze zwischen 100° und 190°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 24. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 100° und 190°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 6; der Lösung in Äthylenchlorid bei 25°: W., Busch, *Ph. Ch.* [A] **140**, 101. — Pikrat des Dimethyldipropylammoniumhydroxyds (E II 4, 622) $C_8H_{20}N\cdot C_6H_2O_7N_3$. Ist dimorph (Ries, *Z. Kr.* **55**, 495). 1. Modifikation: Triklin pinakoidale Krystalle (aus Wasser bei Zimmertemperatur); 2. (labile) Modifikation: Hexagonale Krystalle (aus warmem Wasser und aus der Schmelze). Die 1. Modifikation wandelt sich beim Erwärmen auf 63° in die 2. um; diese bleibt beim Abkühlen labil bis Zimmertemperatur und wandelt sich dann wieder in die 1. um. F: 93° (Walden, Ulich, Birr, *Ph. Ch.* **130**, 505), 92° (R.). D[16]: 1,364 (R.). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 100° und 200°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 506. Viscosität der Schmelze zwischen 100° und 200°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 25. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 100° und 200°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 7; der Schmelze und der Aceton-Lösung: Ulich, Birr, *Z. ang. Ch.* **41**, 1143, 1144. — Pikrat des Methyläthyldipropylammoniumhydroxyds (E I 363) $C_9H_{22}N\cdot C_6H_2O_7N_3$. Existiert in 2 Modifikationen (Ries, *Z. Kr.* **55**, 497): 1. Rötlichgelbe Krystalle (aus Wasser bei 15—17°). Triklin asymmetrisch. Wandelt sich bei 69° in die 2. Modifikation um. 2. Hexagonale Krystalle (aus der erstarrenden Schmelze). Bleibt bis 21° metastabil, geht bei dieser Temperatur in die 1. Modifikation über. F: 72°. — Pikrat des Diäthyldipropylammoniumhydroxyds (E II 4, 622) $C_{10}H_{24}N\cdot C_6H_2O_7N_3$. Existiert in verschiedenen Modifikationen (Ries, *Z. Kr.* **55**, 498): 1. Goldgelbe Krystalle (aus Wasser bei Zimmertemperatur). Monoklin domatisch. D[14]: 1,336. 2. Sattgelbe Krystalle (aus dem Schmelzfluß). Pseudohexagonal. Stabil über 21°. Die 3. Modifikation scheidet sich aus der Schmelze zwischen 22° und 27° aus. Labil bei 20°. Tripelpunkt der 3 Modifikationen: 20°. Vielleicht existiert noch eine 4. Modifikation, die bei ca. 27° labil ist. F: 80—81° (R.), 79,8° (Walden, Ulich, Birr, *Ph. Ch.* **130**, 506). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 80° und 200°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 506. Viscosität der Schmelze zwischen 80° und 200°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 25. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 80° und 200°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 7; der Schmelze und der Aceton-Lösung: Ulich, Birr, *Z. ang. Ch.* **41**, 1143, 1144.

Pikrat des Tripropylamins (E II 4, 623) $C_9H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$ (H 281). Krystalle (aus Äthylenchlorid + Petroläther). F: 114—115° (Walden, Ulich, Birr, *Ph. Ch.* **130**, 504), 114—115° (v. Auwers, Mauss, *B.* **61**, 2420 Anm. 12). D: 1,31 (W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 504). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 115° und 165°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 505. Viscosität der Schmelze zwischen 115° und 165°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 25. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 115° und 165°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 7. Löslichkeit in wäßr. Natriumchlorid-Natriumpikrat-Lösungen: Gilbert, *J. phys. Chem.* **33**, 1245. Elektrische Leitfähigkeit in Äthylenchlorid bei 25°: W., Busch, *Ph. Ch.* [A] **140**, 101. — Pikrat des Methyltripropylammoniumhydroxyds (E II 4, 623) $C_{10}H_{24}N\cdot C_6H_2O_7N_3$. Existiert in 2 Modifikationen (Ries, *Z. Kr.* **55**, 500): 1. Grünstichig gelbe Krystalle (aus Wasser). Monoklin. 2. Schwefelgelbe bis goldgelbe Krystalle (aus der Schmelze). F: 82—83° (R.), 82,2° (Walden, Ulich, Birr, *Ph. Ch.* **130**, 507). D[15]: 1,305 (R.). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 90° und 200°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 507. Viscosität der Schmelze zwischen 90° und 200°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 25. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 40° und 200°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 8; der Schmelze und der Aceton-Lösung: Ulich, Birr, *Z. ang. Ch.* **41**, 1143, 1144. — Pikrat des Äthyltripropylammoniumhydroxyds (E II 4, 623). Rotgelbe Krystalle (aus Wasser oder Essigester). Triklin pinakoidal (Ries, *Z. Kr.* **55**, 501). F: 108° (R.), 107,2° (Walden, Ulich, Birr, *Ph. Ch.* **130**, 507). D[17]: 1,311 (R.). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 110° und 200°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 507. Viscosität der Schmelze zwischen 110° und 200°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 25. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 90° und 200°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 8; der Schmelze und der Aceton-Lösung: Ulich, Birr, *Z. ang. Ch.* **41**, 1143, 1144.

Pikrat des Tetrapropylammoniumhydroxyds (E II 4, 623) $C_{12}H_{28}N\cdot C_6H_2O_7N_3$. Existiert in 3 Modifikationen (Ries, *Z. Kr.* **55**, 502): 1. Goldgelbe Krystalle (aus Essigester bei ca. 10°). Monoklin prismatisch. D[16]: 1,303. 2. Grüngelbe Krystalle. Bildet sich beim Erwärmen der 1. Modifikation auf 70°. Kann metastabil bis zu 15° existieren; geht bei 15° allmählich in die 1. Modifikation über. 3. Prismatisch. Entsteht beim Erhitzen der 2. Modifikation auf Temperaturen dicht unterhalb des Schmelzpunktes. F: 120° (R.), 119,6° (Walden, Ulich, Birr, *Ph. Ch.* **130**, 507), 117,5—118° (korr.) (Sugden, Wilkins, *Soc.* **1929**, 1297).

Die Schmelze läßt sich stark unterkühlen (R.). D: 1,303 (W., Birr, *Ph. Ch.* [A] **144**, 280). $D_4^{125,5}$: 1,136; $D_4^{140,5}$: 1,122; D_4^{150}: 1,115 (S., W.). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 120° und 220°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 508. Viscosität der Schmelze zwischen 120° und 220°: W., Ulich, Birr, *Ph. Ch.* **131**, 25. Oberflächenspannung zwischen 129° (41,80 dyn/cm) und 152,5° (40,03 dyn/cm): S., W. Parachor: S., W. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 120° und 220°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 8; s. a. Ulich, Birr, *Z. ang. Ch.* **41**, 1144. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 13; *C.* **1925** I, 1557; in Phenol, Eisessig und Diphenylamin: W., *Ph. Ch.* **94**, 321, 329, 337. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 531; *C.* **1925** I, 1674. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform bei 25°: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 1025; *C.* **1925** I, 1674; in Äthylenchlorid bei 25°: W., Busch, *Ph. Ch.* [A] **140**, 96; in Tetrachloräthan bei 0° und 25° und in α.β-Dichlor-äthylen bei 25°: W., Gloy, *Ph. Ch.* [A] **144**, 401, 408; in Aceton bei 25°: W., Ulich, Busch, *Ph. Ch.* **123**, 443; s. a. Ulich, Birr, *Z. ang. Ch.* **41**, 1143; in Acetonitril bei 25°: W., Birr, *Ph. Ch.* [A] **144**, 280.

Pikrat des Propylguanidins (E II 4, 626) $C_4H_{11}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178° (Piovano, *G.* **58**, 248). — Pikrat des N.N-Dipropyl-harnstoffs (E II 4, 626) $C_7H_{16}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$ (H 281). Krystalle (aus Wasser). F: 136° (Davis, Blanchard, *Am. Soc.* **51**, 1798). — Pikrat des Carbobispropylimids (E II 4, 627) $2C_7H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Zinnoberrote Krystalle. F: 166—169° (korr.; Zers.) (Lecher, Mitarb., *A.* **445**, 55). Die Schmelze ist rot gefärbt. Löslich in Benzol mit orangeroter Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure N.N'-Dipropyl-N-pikryl-harnstoff.

Pikrat des Isopropylamins (E II 4, 629) $C_3H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Tief goldgelbe Krystalle (aus Wasser). Triklin pinakoidal (Ries, *Z. Kr.* **55**, 461). F: 156°. E: 86°. Sehr fein zerriebenes Pulver beginnt schon bei 138—150° zu schmelzen. D^{15}: 1,433. — Pikrat des Methylisopropylamins (E II 4, 630) (H 281). F: 135° (v. Braun, Jostes, Wagner, *B.* **61**, 1428). — Pikrat des Trimethylisopropylammoniumhydroxyds (E II 4, 630) $C_6H_{16}N\cdot C_6H_2O_7N_3$. Rotgelbe oder bräunlichgelbe Krystalle (aus Wasser oder Essigester). Dihexagonal bipyramidal (Ries, *Z. Kr.* **55**, 487). F: 305°. D^{15}: 1,380. Schwer löslich in Essigester. — Pikrat des Diisopropylamins (E II 4, 630) $C_6H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser), braune Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146° (Taipale, Ж. **54**, 672; *C.* **1924** I, 902), 140° (Skita, Keil, *B.* **61**, 1457). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Äther (T.).

Pikrat des Butylamins (E II 4, 631) $C_4H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Krystalle (aus Wasser bei 12—15°). Die Krystalle wurden mehrere Male nach einiger Zeit rotgelb. Triklin pinakoidal (Ries, *Z. Kr.* **55**, 462). F: 151° (R.), 150,3° (Walden, Ulich, Birr, *Ph. Ch.* **130**, 500). D^{15}: 1,443 (R.). Spezif. Vol. der unterkühlten Schmelze bei 140° und 150°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 500. Viscosität der Schmelze bei 140° und 150°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 24. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze bei 140° und 150°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 5. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt (W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 500). — Pikrat des Trimethylbutylammoniumhydroxyds (E II 4, 633) $C_7H_{18}N\cdot C_6H_2O_7N_3$. Existiert in mindestens 4 Modifikationen (Ries, *Z. Kr.* **55**, 487): 1. Grünlichgelbe bis schwefelgelbe Krystalle (aus Wasser bei 9°). Monoklin prismatisch. 2. Grünstichig gelbe Krystalle (aus Wasser oder Essigester). Triklin pinakoidal. F: 96°. D^{15}: 1,372. Ist stabil bis zum Schmelzpunkt. 3. Labil, entsteht bei 35° aus dem Schmelzfluß. 4. Hexagonale Krystalle (aus der erstarrenden Schmelze). Stabil bis 35°. F: 96°. Bei tieferen Temperaturen unterhalb 10° existiert wahrscheinlich mindestens noch eine weitere Modifikation. — Pikrat des Dibutylamins (E II 4, 633 $C_8H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$ (H 282). F: 60—61° (Skita, Keil, *M.* **53/54**, 759). — Pikrat des Tributylamins (E II 4, 633) $C_{12}H_{27}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 100,5° (Berg, *A. ch.* [7] **3** [1894], 299), 104° bis 105° (Skita, Keil, *M.* **53/54**, 759). 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 0,481 Tle. (B.). — Pikrat des N.N-Dibutyl-harnstoffs (E II 4, 635) $C_9H_{20}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Plättchen (aus verd. Alkohol). F: 82—83° (Davis, Blanchard, *Am. Soc.* **51**, 1798). — Pikrat des β-Chlor-butylamins (E II 4, 635) $C_4H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$ (H 282). Gelbe Nadeln. F: 124° (de Montmollin, Zolliker, *Helv.* **12**, 612). — Pikrat des [β-Brom-äthyl]-[β-brom-butyl]-amins (E II 4, 635) $C_6H_{13}NBr_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 139° (de M., Matile, *Helv.* **12**, 873). — Pikrat des Bis-[β-brom-äthyl]-[β-brom-butyl]-amins (E II 4, 636) $C_8H_{16}NBr_3 + C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich von 260° ab (de M., Achermann, *Helv.* **12**, 880). — Pikrat des γ-Brom-butylamins (E II 4, 636) $C_4H_{10}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln oder orangefarbene Krystalle. F: 152° (de M., Zolliker, *Helv.* **12**, 613).

Pikrat des Isobutylamins (E II 4, 637) $C_4H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe bis grünlichgelbe, stark pleochroitische Krystalle (aus Essigester). Triklin pinakoidal (Ries, *Z. Kr.* **55**, 463). F: 139—140° (feinstes Pulver), 156° (gröberes Korn) (R.), 150,5° (Walden, Ulich, Busch, *Ph. Ch.* **123**, 445), 150,3° (Zers.) (W., Ulich, Birr, *Ph. Ch.* **130**, 500). E: 52° (R.). D^{15}: 1,474 (R.); D: 1,45 (W., U., Busch). Spezif. Vol. der unterkühlten Schmelze

bei 140° und 150°: W., U., BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 500. Viscosität der Schmelze bei 140° und 150°: W., U., BIRR, *Ph. Ch.* **131**, 24. Elektrische Leitfähigkeit der unterkühlten Schmelze bei 140° und 150°: W., U., BIRR, *Ph. Ch.* **131**, 5; der Lösung in Aceton bei 0°, 25° und 50°: W., U., BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 445, 453; in Acetonitril bei 25°: W., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 283. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Aceton und o-Nitro-toluol bei 20°: WALDEN, WERNER, *Ph. Ch.* **124**, 410, 422. — Pikrat des Dimethylisobutylamins (E II **4**, 638) $C_6H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Methanol). F: 124° (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1017). — Pikrat des Trimethylisobutylammoniumhydroxyds (E II **4**, 638) $C_7H_{18}N \cdot C_6H_2O_7N_3$. Existiert in mindestens 5 Modifikationen (RIES, *Z. Kr.* **55**, 489): 1. Monokline prismatische Krystalle (aus Essigester bei 8—10°). D^{15}: 1,378. 2. Triklin pinakoidale Krystalle (aus Essigester bei 8—10°). D^{15}: 1,378. 3. Monoklin domatische Krystalle (aus Wasser). D^{15}: 1,419. 4. Rotgelbe Krystalle (aus Wasser). Triklin, wahrscheinlich asymmetrisch. D^{15}: 1,377. 5. Rotgelbe Krystalle (beim Abkühlen heißer wäßriger Lösungen und aus dem Schmelzfluß). Hexagonal. D^{15}: 1,377. Die 1. Modifikation geht bei 38° in eine neue lamellierte Modifikation über, bei 42° tritt eine andere Modifikation auf, die bei 79° in die hexagonale Modifikation übergeht. Die 4. Modifikation geht bei ca. 45° in die lamellierte über, die bei 79° wieder in die hexagonale übergeht. F: 177—178° (R.), 173—174° (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1017). — Pikrat des 2-Chlor-1-amino-2-methyl-propans (E II **4**, 641) $C_4H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln und Tafeln. F: 159° (DERSIN, *B.* **54**, 3160). Schwer löslich. — Pikrat des 1.3-Dichlor-2-amino-2-chlormethyl-propans (E II **4**, 641). F: 180° (KLEINFELLER, *B.* **62**, 1588).

Pikrat des n-Amylamins (E II **4**, 641) $C_5H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe bis grünlichgelbe Krystalle (aus Wasser), Krystalle (aus Benzol). Triklin pinakoidal (RIES, *Z. Kr.* **55**, 464). F: 145° (R.). 143,5° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 500), 140—142° (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1082), 139,5—140,5° (SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 479). Die Schmelze läßt sich stark unterkühlen (R.). D^{16}: 1,415 (R.). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 125° und 150°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 500. Viscosität der Schmelze zwischen 125° und 150°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 24. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 125° und 150°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 5. — Pikrat des ε-Brom-n-amylamins (E II **4**, 643) $C_5H_{12}NBr + C_6H_3O_7N_3$ (H 282). F: 108—109° (KEIMATSU, TAKAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 75; *C.* **1927** II, 1029). — Pikrat des ε-Jod-n-amylamins (E II **4**, 643). F: 145° (K., T.). — Pikrat des 3-Amino-pentans (E II **4**, 643) $C_5H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 168° (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1082). — Pikrat des 3-Diäthylamino-pentans (E II **4**, 643) $C_9H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 84° (MAXIM, *Bl.* [4] **41**, 811).

Pikrat des Isoamylamins (E II **4**, 644) $C_5H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 132—134° (an einem Präparat aus individuellen Isoamylamin ermittelt) (SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 479). D_4^{15}: 1,4 (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 501). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 130° und 150°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 501. Viscosität der Schmelze zwischen 130° und 150°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 24. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 130° und 150°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 5. Mäßig löslich in Wasser (SP., PR.). — Pikrat des Diisoamylamins (E II **4**, 646) $C_{10}H_{23}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 94,5°; D: 1,29 (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 504). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 95° und 190°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 504. Viscosität der Schmelze zwischen 95° und 190°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 24. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 95° und 190°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 6. Ist in Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenchlorid und Äther unbegrenzt löslich (W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 504). Elektrische Leitfähigkeit in α.β-Dichlor-äthylen bei 25°: W., GLOY, *Ph. Ch.* [A] **144**, 404. — Pikrat des Triisoamylamins (E II **4**, 646) $C_{15}H_{33}N + C_6H_3O_7N_3$ (E I 136). Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff + Petroläther + Äthylenchlorid). F: 124,6°; D: 1,29 (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 505). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 120° und 185°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 505. Viscosität der Schmelze zwischen 120° und 185°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 25. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 120° und 185°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 7. Sehr leicht löslich in Benzol (W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 505). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: W., *Ph. Ch.* **94**, 343; *Izv. imp. Akad. Petrog.* **9** [1915], 13; *C.* **1925** I, 1557; in Phenol, Eisessig und Diphenylamin: W., *Ph. Ch.* **94**, 320, 329, 337. Ebullioskopisches Verhalten in Dichlormethan: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* **9** [1915], 1496; *C.* **1925** I, 1676; in Chloroform: W., *Ph. Ch.* **94**, 343; *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 531; *C.* **1925** I, 1674; in Tetrachlorkohlenstoff: W., *Koll.-Z.* **27**, 101; *C.* **1920** III, 862; in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* **9**, 242, 249; *C.* **1925** I, 1557; in Benzol: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* **8** [1914], 1170; *C.* **1925** I, 1557; in Äther: W., *Ph. Ch.* **94**, 345; Elektrische Leitfähigkeit (auch in Gegenwart von Triisoamylamin) in Chloroform bei 25°: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* **9**, 807; *C.* **1925** I, 1675; in Dichlormethan: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* **9**, 1509; *C.* **1925** I, 1676; in α.β-Dichloräthylen bei 25°: W., GLOY, *Ph. Ch.* [A] **144**, 403; in Aceton bei 25°: W., ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 430. — Pikrat des Tetraisoamylammoniumhydroxyds (E II **4**, 674), Tetraisoamylammoniumpikrat. Krystalle (aus Äthylenchlorid oder aus Chloroform +

Äther). F: 87,0—87,2° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 508), 90° (W., GLOY, *Ph. Ch.* [A] **144**, 396). D: 1,28 (W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 508). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 80° und 220°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 508. Viscosität der Schmelze zwischen 90° und 220°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 25. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 80° und 220°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 8. Sehr schwer löslich in Benzol (WERNER, *Ph. Ch.* [B] **4**, 318). Dichte von Lösungen in Benzol bei 20°: WERNER. Elektrische Leitfähigkeit in Äthylenchlorid bei 25°: W., BUSCH, *Ph. Ch.* [A] **140**, 98; in α.β-Dichlor-äthylen und Tetrachloräthan bei 0° und 25°: W., G. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Benzol bei 20°: WERNER.

Pikrat des Isoamylguanidins (Dihydrogaleginpikrat) (E II 4, 648) $C_6H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 173—174° (SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 478; SCHENK, KIRCHHOF, *H.* **158**, 95), 172° (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 830). Sehr schwer löslich in Wasser (SP., PR.; SCH., K.; B., WH.). — Pikrat des N.N-Diisoamylharnstoffs (E II 4, 648) $C_{11}H_{24}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 72,8° bis 73,9° (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1798). — Pikrat des β (oder γ)-Chlor-isoamylamins (E II 4, 649). F: 137—138° (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 834).

Pikrat des ζ-Brom-n-hexylamins (E II 4, 650) $C_6H_{14}NBr + C_6H_3O_7N_3$ (H 282). F: 126—127° (TAKAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 72; *C.* **1928** II, 48). — Pikrat des α.α-Dimethyl-butylamins (E II 4, 650) $C_6H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 166° (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 118). Leicht löslich in warmem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Benzol. — Pikrat des 2-Dimethylamino-2-methyl-pentans (E II 4, 650) $C_8H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 214° (M., *C. r.* **183**, 218; vgl. M., *A. ch.* [10] **13**, 73). — Pikrat des 2-Diäthylamino-2-methyl-pentans (E II 4, 651) $C_{10}H_{23}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 124° (M., *C. r.* **183**, 218; *A. ch.* [10] **13**, 63, 121). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Pikrat des n-Heptylamins (E II 4, 652) $C_7H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$ (H 282). Hellgelbe bis grünlichgelbe Krystalle (aus Wasser), hellgelbe Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (RIES, *Z. Kr.* **55**, 465). F: 124—125° (R.), 124,2° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 501). Die goldgelbe Schmelze läßt sich stark unterkühlen (R.). D^{16}: 1,314 (R.). Spezif. Vol. der Schmelze zwischen 115° und 150°: W., U., B., *Ph. Ch.* **130**, 501. Viscosität der Schmelze zwischen 115° und 150°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 24. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 115° und 150°: W., U., B., *Ph. Ch.* **131**, 5. Sehr leicht löslich in Essigester (R.). — Pikrat des 3-Amino-3-methyl-hexans (E II 4, 653) $C_7H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Toluol). F: 155° (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 127). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Essigester, schwer löslich in warmem Benzol und Toluol. — Pikrat des 3-Dimethylamino-3-methyl-hexans (E II 4, 653) $C_9H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Plättchen (aus Alkohol). F: 153—154° (M., *A. ch.* [10] **13**, 98). — Pikrat des 3-Diäthylamino-3-methyl-hexans (E II 4, 654) $C_{11}H_{25}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 78—79° (M., *A. ch.* [10] **13**, 84). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther (M., *A. ch.* [10] **13**, 63). — Pikrat des 3-Diäthylamino-3-äthyl-pentans (E II 4, 654) $C_6H_3O_7N_3 + C_{11}H_{25}N$. Krystalle (aus Alkohol). F: 96° (M., *A. ch.* [10] **13**, 51). Leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in kaltem Essigester und Benzol, schwer löslich in Äther.

Pikrat des 3-Dimethylamino-3-äthyl-hexans (E II 4, 655) $C_{10}H_{23}N + C_6H_3O_7N_3$. Plättchen (aus Alkohol). F: 137° (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 61). Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther. — Pikrat des 3-Diäthylamino-3-äthylhexans (E II 4, 655) $C_{12}H_{27}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 97° (Mo., *A. ch.* [10] **13**, 56). Leicht löslich in warmem Alkohol und kaltem Benzol, fast unlöslich in Äther. — Pikrat des 4-Diäthylamino-2.6-dimethyl-heptans (E II 4, 656) $C_{13}H_{29}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 89—90° (MAXIM, *Bl.* [4] **41**, 813). — Pikrat des 4-Diäthylamino-4-methyl-nonans (E II 4, 656) $C_{14}H_{31}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 78—79° (Mo., *A. ch.* [10] **13**, 105). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Äther, Ligroin und Wasser. — Pikrat des 3-Diäthylamino-3-äthyl-undecans (E II 4, 659) $C_6H_3O_7N_3 + C_{17}H_{37}N$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 57° (Mo., *A. ch.* [10] **13**, 77). Leicht löslich in Aceton, Benzol und Alkohol in der Kälte, ziemlich leicht in Äther, unlöslich in Ligroin. — Pikrat des Cetylamins (E II 4, 660). Krystalle (aus Alkohol). F: 114,7° (WALDEN, BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 284). Elektrische Leitfähigkeit in Acetonitril bei 25°: W., B. — Pikrat des Dimethyl-n-dokosyl-amins (E II 4, 661). Nadeln (aus Alkohol). F: 84° (v. BRAUN, TEUFFERT, WEISSBACH, *A.* **472**, 133).

Pikrat des Dimethylallylaminoxyds (E II 4, 663) $C_5H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln, die sich unter Wasser allmählich in dunkelgelbe bandförmige Krystalle verwandeln (MEISENHEIMER, GREESKE, WILLMERSDORF, *B.* **55**, 519). Schmelzpunkt beider Krystallformen: 136°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Pikrat des Methyläthylallylamins (E II 4, 663) $C_6H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 90°. (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 272). Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat des Methyläthylallylaminoxyds (E II 4, 663) $C_6H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. a) Inaktive Form. Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

F: 134—135° (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 274). Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. — b) Rechtsdrehende Form. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 133—134° (M., *A.* **428**, 278). $[\alpha]_D$: +2,9° (Alkohol; c = 1,6). — c) Linksdrehende Form. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 133—134° (M.). $[\alpha]_D$: —2,6° (Alkohol; c = 1,7). — Pikrat des Diäthylallylamins (E II 4, 663) $C_7H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 94—95,5° (MEISENHEIMER, GREESKE, WILLMERSDORF, *B.* **55**, 516). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat des Diäthylallylaminoxyds (E II 4, 663) $C_7H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 138° (MEISENHEIMER, GREESKE, WILLMERSDORF, *B.* **55**, 517). — Pikrat des Allylguanidins (E II 4, 664) $C_4H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$ (H 283). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: ca. 146° (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **158**, 99). — Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Pikrat des Methyl-[γ-chlor-allyl]-amins (E II 4, 668). F: 91° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 260). — Pikrat des Trimethyl-[γ-chlor-allyl]-ammoniumhydroxyds (E II 4, 668) $C_6H_{13}ClN \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 141° (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1929**, 12). — Pikrat des Diäthyl-[γ-chlor-allyl]-amins (E II 4, 668) $C_7H_{14}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Prismatische Nadeln (aus Wasser). F: 78° (I., R.). — Pikrat des Triäthyl-[γ-chlor-allyl]-ammoniumhydroxyds (E II 4, 668) $C_9H_{19}ClN \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 125° (I., R.). — Pikrat des Methyl-[β-chlor-allyl]-amins (E II 4, 668). Hellorangefarben. F: 110° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 255). — Pikrat des Methyl-bis-[β-chlor-allyl]-amins (E II 4, 669). Orangegelb. F: 95° (v. BR., K., W.). — Pikrat des Methyl-[β-brom-allyl]-amins (E II 4, 669). Orangegelb. F: 134—135° (v. BR., K., W.). — Pikrat des Methyl-[β-chlor-allyl]-[β-brom-allyl]-amins (E II 4, 669). Krystalle. F: 95° (v. BR., K., W., *A.* **449**, 258). — Pikrat des Methyl-[β-brom-allyl]-[γ-brom-allyl]-amins (E II 4, 669). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 166° (v. BR., K., W., *A.* **449**, 262). — Pikrat des Methyl-bis-[β-brom-allyl]-amins (E II 4, 669). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 96—98° (v. BR., K., W.).

Pikrat des γ.γ-Dimethyl-allylamins (E II 4, 671) $C_5H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). F: 138,5—139,5° (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 833), 140° (SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 477), 139—140° (SP., SPITZY, *B.* **58**, 2275, 2278). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (B., WH.). — Pikrat des [γ.γ-Dimethyl-allyl]-guanidins (E II 4, 672), Galeginpikrat $C_6H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 180° (Maquennescher Block) (TANRET, *C. r.* **158** [1914], 1184; *Bl.* [4] **15**, 618), 180—181° (SPÄTH, SPITZY, *B.* **58**, 2278), 178° (unkorr.) (H. MÜLLER, *Z. Biol.* **83**, 242, 246; *C.* **1926** I, 695). Sehr schwer löslich in Wasser (T.; H. M.).

Aquopikratodiäthylendiaminkobalt(III)-pikrat $[Coen_2(OH_2) \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3] \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3 + 4H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser) (DUFF, BILLS, *Soc.* **1927**, 2374). Elektrische Leitfähigkeit einer wäßr. Lösung bei 25°: D., B. — Dipikrat des N-Methyläthylendiamins (E II 4, 689) $C_3H_{10}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$ (E I 137). Gelbe Prismen. F: 225° (Zers.) (SCHOTTE, PRIEWE, *H.* **153**, 69; SCH., P., ROESCHEISEN, *H.* **174**, 159). — Dipikrat des N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamins (E II 4, 690) $C_6H_{16}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$ (H 283). Gelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 263° (Zers.). (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1011). Färbt sich bei 250° braun. Schwer löslich. — Dipikrat des Äthylen-bis-trimethylammoniumhydroxyds (E II 4, 690), Hexamethyläthylenbisammoniumpikrat $[-CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot C_6H_2O_7N_3]_2$ (H 283). *B.* Aus einem Gemisch von 1 Mol N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamin mit 2 Mol 2.4.6-Trinitro-anisol in Benzol (H., I., *Soc.* **1927**, 1012). Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 285° (Zers.). — Dipikrat des Dimethyl-äthyl-[β-amino-äthyl]-ammoniumhydroxyds (E II 4, 691) $C_6H_{17}N_2 \cdot C_6H_2O_7N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 198° (Zers.) (H., I., *Soc.* **1927**, 1010). — Pikrat des Dimethyl-äthyl-[β-dimethylamino-äthyl]-ammonium-hydroxyds (E II 4, 691) $C_8H_{21}N_2 \cdot C_6H_2O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser + Aceton + Alkohol). F: 212—214° (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1011). — Dipikrat des N.N.N'.N'-Tetramethyl-N.N'-diäthyl-äthylen-bisammoniumhydroxyds (E II 4, 691) $C_{10}H_{26}N_2(C_6H_2O_7N_3)_2$. Nadeln (aus Wasser + Aceton + Alkohol). F: 261° (Zers.) (H., I.). — Dipikrat des N.N-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-äthylendiamins (E II 4, 691) $C_8H_{20}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 240° (K. H. MEYER, HOPFF, *B.* **54**, 2282).

Dipikrat des Äthylendiguanidins (E II 4, 693) $C_4H_{12}N_6 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 284—285° ohne zu schmelzen (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **155**, 311). — Dipikrat des N-Methyl-N-[β-guanidino-äthyl]-guanidins (E II 4, 694) $C_5H_{14}N_6 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 241° (korr.) (SCHOTTE, PRIEWE, *H.* **153**, 70). Sehr schwer löslich in Wasser. — Tripikrat des Diäthylentriamins (E II 4, 695) $C_4H_{13}N_3 + 3C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 212° (korr.; Zers.) (FARGHER, *Soc.* **117**, 1353). Schwer löslich. — Tetrapikrat des Triäthylentetramins (E II 4, 695) $C_6H_{18}N_4 + 4C_6H_3O_7N_3$. Prismen

(aus Wasser). F: 240° (korr.; Zers.) (FARGHER, *Soc.* **117**, 1355). Sehr schwer löslich. — Tris-[β.β'.β''-triamino-triäthylamin]-dinickel(II)-pikrat $[Ni_2(C_6H_{18}N_4)_3](C_6H_2O_7N_3)_4 + 3H_2O$. Dunkelgelbes Pulver. F: 205—206° (Zers.) (MANN, POPE, *Soc.* **1926**, 487). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Formamid.

Dipikrat des dl-Propylendiamins (E II 4, 698) $C_3H_{10}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 237° (unter Dunkelfärbung) (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* **54**, 2750). — Dipikrat des Propylendiguanidins (E II 4, 699) $C_5H_{14}N_6 + 2C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 239—240° (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **158**, 106). Schwer löslich in Wasser.

Pikrat des N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-trimethylen-bis-ammoniumhydroxyds (E II 4, 699). Plättchen. Zersetzt sich bei 284—286° (DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING, *Biochem. J.* **20**, 1089). — Pikrat des Trimethylendiguanidins (E II 4, 700) $C_5H_{14}N_6 + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 242° (SCH., K., *H.* **158**, 108). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Tetrapikrat des γ.γ'.γ''-Triamino-tripropylamins (E II 4, 700) $C_9H_{24}N_4 + 4C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 190° und schmilzt bei 222° (Zers.) (MANN, POPE, *Soc.* **1926**, 491). 1 g löst sich in ca. 1 l Wasser; fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Pikrat des β-Brom-α.γ-diamino-propans.

H 283, Z. 17 v. u. statt „$C_6H_3O_7N_3$" lies „$2C_6H_3O_7N_3$".

Dipikrat des N-Methyl-tetramethylendiamins (E II 4, 702) $C_5H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 229—230,5° (korr.; Zers.) (DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* **19**, 847). Fast unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser. — Dipikrat des N.N.N'.N'-Tetramethyl-tetramethylendiamins (E II 4, 702) $C_8H_{20}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$ (H 283; E I 137). Krystalle (aus Alkohol, Aceton oder Essigester). F: 199—200° (KONOWALOWA, MAGIDSON, *Ar.* **1928**, 449, 451). — Pikrat des Tetramethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyds (E II 4, 702), Hexamethyl-tetramethylen-bis-ammoniumpikrat (H 283). Plättchen. Zersetzt sich nicht bis 294° (DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING, *Biochem. J.* **20**, 1089). — Pikrat des N.N-Diäthyl-tetramethylendiamins (E II 4, 703). Gelbe Nadeln. F: 157° (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3535). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat des N.N'-Bis-[γ-brom-propyl]-tetramethylendiamins (E II 4, 703). Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 186—188° (unter Braunfärbung) (D., R., ST., *Biochem. J.* **20**, 1092). — Dipikrat des Tetramethylendiguanidins (E II 4, 703) $C_6H_{16}N_6 + 2C_6H_3O_7N_3$ (E I 137). Hellgelbe Prismen (aus Wasser). F: 253—254° (unkorr.; Zers.) (KIESEL, *H.* **118**, 281). Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat des Spermidins (E II 4, 704) $C_7H_{19}N_3 + 3C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 210—212° (Zers.) (D., R., ST., *Biochem. J.* **21**, 99). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat des Spermins (E II 4, 704) $C_{10}H_{26}N_4 + 4C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich von 200° an und färbt sich bei ca. 240° schwarz (WREDE, *H.* **138**, 130; **153**, 305); wird bei 242° dunkel und schmilzt bei 248—250° (Zers.) (DUDLEY, ROSENHEIM, ROSENHEIM, *Biochem. J.* **18**, 1268; D., R., STARLING, *Biochem. J.* **20**, 1092). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (W.). — Pikrat des „Dekamethylspermins" (E II 4, 706) $C_{20}H_{50}N_4(C_6H_2O_7N_3)_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 272—274° (Zers.) (DUDLEY, ROSENHEIM, *Biochem. J.* **19**, 1033). Löslich in 6500 Tln. Wasser. — Tripikrat des Bis-[δ-amino-butyl]-amins (E II 4, 707) $C_8H_{21}N_3 + 3C_6H_3O_7N_3$. Plättchen (aus Wasser). F: 255° (korr.; Zers.) (DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* **19**, 849). Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat des 2.3-Diamino-butans (E II 4, 707) $C_4H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver (MORGAN, HICKINBOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 310 T; FREYKA, ZAHLOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1** [1929], 185; *C.* **1927** I, 58). Färbt sich bei ca. 220° dunkel und zersetzt sich bei 250—252° (M., H.).

Pikrat des 1.5-Bis-[ε-brom-n-amylamino]-pentans (E II 4, 709). Hell orangegelbe Schuppen. F: 162—163° (unkorr.) (FÖLDI, *B.* **62**, 1704). Mäßig löslich in Alkohol. — Pikrat des Bis-[ε-amino-n-amyl]-amins (E II 4, 710). Orangegelbe Nadeln mit Krystallösungsmittel (aus verd. Alkohol). F: 196° (unkorr.) (F., *B.* **62**, 1707). Die Krystallflüssigkeit entweicht bei 163°. — Pikrat des Bis-[ε-guanidino-n-amyl]-amins (E II 4, 710) $C_{12}H_{29}N_7 + 3C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Körnchen (aus verd. Alkohol). F: 156° bis 158° (F., *B.* **62**, 1707). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat des N.N'-Bis-[ε-amino-n-amyl]-pentamethylendiamins (E II 4, 710) $C_{15}H_{36}N_4 + 4C_6H_3O_7N_3$. Körner (aus Wasser). F: 195—196° (unkorr.) (F., *B.* **62**, 1705). — Pikrat des Monoguanidinderivats des Tripentamethylentetramins (E II 4, 710) $C_{16}H_{38}N_6 + 4C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbes voluminöses Pulver (aus acetonhaltigem Alkohol). F: 170° (unkorr.) (F., *B.* **62**, 1706). Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton.

Pikrat des Oktamethylendiguanidins (E II 4, 712). F: 205—206,5° (BISCHOFF, *J. biol. Chem.* **80**, 352). — Pikrat des N.N'-Diguanyl-dekamethylendiamins (E II 4, 712), Synthalinpikrat. F: 191,5—193° (unkorr.) (BI., BLATHERWICK, SAHYUN, *J. biol.*

Chem. **77**, 470). — Pikrat des N.N'-Diguanyl-dodekamethylendiamins (E II **4**, 713), Neosynthalinpikrat. F: 190° (Bi., Bl., S.). — Pikrat des 1.18-Diamino-3.7.12.16-tetramethyl-octadecans (E II **4**, 713), Bixaminpikrat. Grünlichgelb. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Wasser (Naegeli, Lendorff, *Helv.* **12**, 895). — Pikrat des 1.2.4-Triamino-butans (E II **4**, 717) $C_4H_{13}N_3 + 3C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 225° unter Schwarzfärbung (Windaus, Dörries, Jensen, *B.* **54**, 2751). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol.

Pikrat des β-Oxy-β'-dimethylamino-diäthyläthers (E II **4**, 719). Krystalle (aus Äthylacetat). F: 71°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Fourneau, Ribas, *Bl.* [4] **41**, 1051, 1416). — Pikrat des Äthylenglykol-[β-oxy-äthyläther]-[β-dimethylamino-äthyläthers] (E II **4**, 719). Krystalle (aus Essigester). F: 45° (F., R., *Bl.* [4] **41**, 1052). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat des [β-Dimethylamino-äthyl]-[β-oxy-β-methyl-butyl]-äthers. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75° (F., R., *Bl.* [4] **41**, 1055). — Pikrat des Cholins (E II **4**, 720) $C_5H_{14}ON \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$ (E I 137). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 231—232° (Kuwata, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 100 [japan. Teil, S. 668]; *C.* **1929** II, 1929); F: 241—242° (unkorr.) (Levene, Ingvaldsen, *J. biol. Chem.* **43**, 357); schmilzt bei 248—249° (korr.) und zersetzt sich von ca. 270° an (Vickery, *J. biol. Chem.* **68**, 590). — Pikrat des Dimethyl-äthyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyds (E II **4**, 727) $C_6H_{16}ON \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Existiert in einer labilen Form vom Schmelzpunkt 237—239° und einer stabilen Form vom Schmelzpunkt 258° (Hanhart, Ingold, *Soc.* **1927**, 1013). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton. — Pikrat des Tris-[β-oxy-äthyl]-aminoxyds (E II **4**, 729). Hygroskopische Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). F: 73—74° (Jones, Burns, *Am. Soc.* **47**, 2968). Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin). — Pikrat des β-Guanidino-äthylalkohols (E II **4**, 730) $C_3H_9ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 147° (Fromm, Fantl, Fisch, *J. pr.* [2] **124**, 167). Schwer löslich in Wasser (Schering-Kahlbaum A.-G., D. R. P. 462995; *C.* **1930** I, 3356; *Frdl.* **16**, 2515). — Pikrat des N-Methyl-N-[β-oxy-äthyl]-guanidins (E II **4**, 730) (Kreatinolpikrat) $C_4H_{11}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Essigester, Alkohol oder Wasser). F: 166° (Schotte, Priewe, Roescheisen, *H.* **174**, 148; Schering-Kahlbaum A.-G., D.R.P. 462995; *C.* **1930** I, 3356, *Frdl.* **16**, 2515). Löslich in Wasser und Alkohol (Sch., Pr., R.). — Pikrat des N-Äthyl-N-[β-oxy-äthyl]-guanidins (E II **4**, 731) $C_5H_{13}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser oder aus Alkohol). F: 158° (unter Rotgelbfärbung) (Sch., Pr., R., *H.* **174**, 163; Schering-Kahlbaum A.-G., D.R.P. 462995; *C.* **1930** I, 3356; *Frdl.* **16**, 2515). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heißem Wasser, heißem Alkohol und heißem Essigester, sehr schwer in Chloroform und Äther (Sch., Pr., R.). — Pikrat des N-[β-Oxy-äthyl]-N-isoamyl-guanidins (E II **4**, 731) $C_8H_{19}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 117—118° (Sch., Pr., R.; Schering-Kahlbaum A.-G., D.R.P. 462995; *C.* **1930** I, 3356; *Frdl.* **16**, 2515).

Pikrat des Trimethyl-[β-oxy-isopropyl]-ammoniumhydroxyds (E II **4**, 734). Alanincholinpikrat. Goldgelbe Krystalle. F: 265° (Karrer, *Helv.* **5**, 478). — Pikrat des 1.4-Bis-[γ-phenoxy-propylamino]-butans (S. 162). Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 178—180° (Braunfärbung) (Dudley, Rosenheim, Starling, *Biochem. J.* **20**, 1091). — Dipikrat des 2.3-Diamino-propanols-(1) (E II **4**, 736) $C_3H_{10}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Verfärbt sich oberhalb 215° und ist bei 230° vollkommen geschmolzen (Philippi, Seka, *A.* **433**, 93). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat des β-Äthylamino-isopropylalkohols (E II **4**, 737) $C_5H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Durchsichtige gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 126° (Krassuski, *Ukr. chemič. Ž.* **1**, 400; *C.* **1926** I, 617). — Pikrat des Bis-[β-amino-isopropyl]-disulfids (H **4**, 290). *H 285, Z. 30 v. u. statt „$C_6H_3O_7N_3$" lies „$2\,C_6H_3O_7N_3$".* — Pikrat des 1.3-Diamino-propanols-(2) (E II **4**, 739) $C_3H_{10}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$ (H 285). Gelbe Prismen. F: 240—241° (Zers.) (Bergmann, Radt, Brand, *B.* **54**, 1650).

Pikrat des γ-Methoxy-butylamins (E II **4**, 743) $C_5H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 110—112° (de Montmollin, Zolliker, *Helv.* **12**, 613). — Pikrat des γ-Propyloxy-butylamins (E II **4**, 743) $C_7H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 101° (de M., Z.). — Pikrat des δ-Phenoxy-butylamins (S. 162). F: 159,5° (korr.) (Dudley, Thorpe, *Biochem. J.* **19**, 846). — Pikrat des Diäthylamino-trimethylcarbinols (E II **4**, 744) $C_8H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Prismen. F: 99—100° (Krassuski, Stepanow, *J. pr.* [2] **115**, 322). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol.

Pikrat des ε-Oxy-n-amylamins (E II **4**, 744). F: 132—133° (Keimatsu, Takamoto, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 75; *C.* **1927** II, 1029). — Pikrat des Bis-[ε-amino-n-amyl]-sulfids (E II **4**, 744). Citronengelbe Schüppchen (aus Alkohol). F: 179° (unkorr.) (Földi, *B.* **62**, 1709). — Pikrat des Bis-[ε-guanidino-n-amyl]-sulfids (E II **4**, 744). Zitronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148—150° (unkorr.) (F.). — Pikrat des Bis-

[ε-guanidino-n-amyl]-disulfids $C_{12}H_{28}N_6S_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 162—165° (F.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Pikrat des 1.5-Bis-dimethylamino-pentanols-(2) (E II 4, 745). Mikroskopische Blättchen (aus Methanol oder Wasser). F: 175° (DELABY, *A. ch.* [9] **20**, 75). — Pikrat des N.N'-Bis-[ε-phenoxy-n-amyl]-pentamethylendiamins (S. 163). Hellgelbes feinkörniges Pulver. F: 162—163° (unkorr.) (FÖLDI, *B.* **62**, 1704). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Pikrat des 1.3-Bis-diäthylamino-pentanols-(2) (E II 4, 745). Prismen (aus Wasser oder 50%igem Alkohol). F: 102—103° (D., *A. ch.* [9] **20**, 78). — Pikrat des 1.2-Bis-dimethylamino-pentanols-(3) (E II 4, 745) $C_9H_{22}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Mikroskopische Nadeln (aus Methanol). F: 191° (D., *A. ch.* [9] **20**, 75). — Pikrat des 3-Dimethyl-amino-2-methyl-butanols-(2) (E II 4, 746) $C_7H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Tafeln (aus Alkohol). F: 159—160° (KRASSUSKI, *Ukr. chemič. Ž.* **1**, 67; *C.* **1925** II, 1674). — Pikrat des 3-Diäthylamino-2-methyl-butanols-(2) (E II 4, 747) $C_9H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Schuppen (aus Wasser). F: 86,5° (KRASSUSKI, KIPRIANOW, *Ukr. chemič. Ž.* **1**, 72; *C.* **1925** II, 1675). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Pikrat des 4-Guanidino-2-methyl-butanols-(2) (E II 4, 747), Oxydihydrogaleginpikrat $C_6H_{15}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 153—154° (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 835), 155—156° (H. MÜLLER, *Z. Biol.* **83**, 251, 252; *C.* **1926** I, 695).

Pikrat des Trimethyl-[β-oxy-α-isobutyl-äthyl]-ammoniumhydroxyds (E II 4, 748) (Leucinolcholinpikrat) $C_9H_{22}ON \cdot C_6H_2O_6N_3$. Krystalle. F: 136° (KARRER, *Helv.* **4**, 95). — Pikrat des 2-Dimethylamino-heptanols-(1) (E II 4, 750). F: 98° (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 1847). — Pikrat des 1-Dimethylamino-heptanols-(2) (E II 4, 750). Krystallmasse. F: 63—65° (v. BR., SCH.).

Pikrat des 3-Methylamino-1-oxy-2-äthoxy-propans (E II 4, 754). Krystalle (aus Alkohol). F: 92—93° (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 446324; *C.* **1927** II, 863; *Frdl.* **15**, 1452). — Pikrat des 3-Dimethylamino-2-oxy-1-[β-dimethylamino-äthoxy]-propans (E II 4, 754). Öl. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] **41**, 1054). — Pikrat des Dihydrosphingosins (E II 4, 757) $C_{18}H_{39}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 88—89° (KLENK, *H.* **185**, 181). F: 157°.

Pikrat des Methyl-äthyl-acetonyl-amins (E II 4, 763) $C_6H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 80—85° (MEISENHEIMER, Mitarb., *B.* **57**, 1752). — Pikrat des 1-Amino-butanons-(2) (E II 4, 764) $C_4H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 241° (CURTIUS, GUND, *J. pr.* [2] **107**, 190). Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Äther. — Pikrat des 4-Dimethylamino-butanons-(2) (E II 4, 765). F: 108° (MANNICH, BALL, *Ar.* **1926**, 75). — Pikrat des 1-Diäthylamino-pentanons-(3) (E II 4, 766) $C_9H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$ (H 286). F: 74,5° (DELABY, *C. r.* **182**, 141). — Pikrat des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanons-(3) (E II 4, 766). F: 135° (MANNICH, CURTAZ, *Ar.* **1926**, 749). — Pikrat des 1-Dimethylamino-2-[dimethyl-amino-methyl]-butanons-(3) (E II 4, 766). Gelbe Nadeln (aus 30%igem Alkohol). F: 136,5° (MANNICH, CURTAZ, *A.* **1926**, 750; M., D.R.P. 393633; *C.* **1924** II, 1025; *Frdl.* **14**, 364). — Pikrat des 1-Diäthylamino-hexanons-(3) (E II 4, 766) $C_{10}H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 81° (DELABY, *C. r.* **182**, 141). — Pikrat des 1-Dimethylamino-2-äthyl-butanons-(3) (E II 4, 767). Gelbe Blättchen. F: 123° (MANNICH, HOF, *Ar.* **1927**, 595). Schwer löslich in Wasser (M., BAUROTH, *B.* **57**, 1113). — Pikrat des 3-Diäthylamino-3-äthyl-nonanons-(7) (E II 4, 768). F: 106—107° (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **180**, 1346). — Pikrat des 1-Dimethylamino-2-allyl-butanons-(3) (E II 4, 769). Gelbe Nadeln. F: 110° (MANNICH, CURTAZ, *Ar.* **1926**, 746).

Pikrat des Glycinäthylesters (E II 4, 780) $C_4H_9O_2N + C_6H_3O_7N_3$ (H 286). F: 155° (korr.) (WESSELY, JOHN, *M.* **48**, 6). — Pikrat des Glycinbutylesters (E II 4, 782) $C_6H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Blaßgelbe Blättchen. F: 113° (MORGAN, *Soc.* **1926**, 80). Leicht löslich in Aceton, schwer in Chloroform und Äther, unlöslich in Petroläther und Ligroin. — Pikrat des Glycinisobutylesters (E II 4, 782) $C_6H_{13}O_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 82—87° (MORGAN). Schwer löslich in Äther und Petroläther (Kp: 40—60°), unlöslich in Ligroin. — Pikrat des Glycin-äthylamids (E II 4, 783). Zersetzt sich bei 162—164° (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 351). — Pikrat des Glycin-isoamylamids (E II 4, 783). F: 152—154° (Zers.) (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 351). — Pikrat des Sarkosin-äthylesters (E II 4, 785) $C_5H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3$ (H 286). Krystalle (aus Alkohol). F: 149,5° (korr.) (WESSELY, JOHN). — Pikrat des [Dimethylglycyl]-isoamylamins (E II 4, 785). Krystalle (aus Äther). F: 129° (v. BR., M.). — Pikrat des Bis-[β-oxy-äthyl]-glycins (E II 4, 788) $C_6H_{13}O_4N + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. F: ca. 95° (im geschlossenen Rohr) (KIPRIANOW, *Ukr. chemič. Ž.* **2**, 244; *C.* **1927** I, 2654). — Pikrat der Guanidinoessigsäure (E II 4, 793) $C_3H_7O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$ (H 287). Nadeln (aus Wasser). F: 199° (FROMM, *A.* **442**, 148), 202° (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 832). — Pikrat der [ω-Cyan-guanidino]-essig-

säure (E II 4, 793) $C_4H_8O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 195° (FR., *A.* 442, 146). — Pikrat des Glycylglycins (E II 4, 802) $C_4H_8O_3N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (MOREL, PRECEPTIS, GALY, *C. r.* 187, 174; M., PR., *C. r.* 187, 237). — Pikrat des Dimethylaminoacetyl-glycin-hydroxymethylats (E II 4, 804), Glycylglycinbetainpikrat $C_7H_{15}O_3N_2 \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 216—217° (unkorr.) (IMAI, *H.* 136, 193). — Pikrat des Dimethyl-diglycylglycin-hydroxymethylats (E II 4, 806), Diglycylglycinbetainpikrat. Sehr hygroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Äther (I., *H.* 136, 197).

Pikrat des dl-Alanin-butylesters (E II 4, 819) $C_7H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 124° (MORGAN, *Soc.* 1926, 82). — Pikrat des dl-Alanin-isobutylesters (E II 4, 819) $C_7H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln. F: 132—133° (MORGAN). Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther und Ligroin. — Pikrat des dl-Alanin-[β-oxy-äthylamids] (E II 4, 280), N-dl-Alanyl-colaminpikrat $C_5H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 105—108° (korr.) (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* 10, 163; *C.* 1929 I, 2314). — Pikrat des dl-Alanin-methylamidins (E II 4, 821) $C_4H_{11}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Plättchen (aus Wasser). F: 200° (Zers.; korr.) (PYMAN, *Soc.* 121, 2623). Löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. — Pikrat des [Propyl-dl-alanyl]-isoamylamins (E II 4, 822). Gelbe Blättchen (aus Äther). F: 86—87° (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* 60, 353). — Pikrat des Bis-[β-oxy-äthyl]-dl-alanins (E II 4, 823) $C_7H_{15}O_4N + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Gelbe Tafeln. F: 80—85° (KIPRIANOW, *Ukr. chemič. Ž.* 2, 246; *C.* 1927 I, 2655). — Pikrat des β-Methylpropylamino-propionsäure-äthylesters (E II 4, 828). Krystalle. F: 75—77° (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* 61, 1428). — Pikrat des β-Methylisopropylamino-propionsäure-äthylesters (E II 4, 828). Krystalle (aus Alkohol). F: 85—86° (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* 61, 1429). — Pikrat des „Diaminopropionsäure-dipeptids" (H 4, 407). *H 287, Z. 28 v. o. statt „$C_6H_3O_7N_3$" lies „$2\,C_6H_3O_7N_3$".*

Pikrat der rechtsdrehenden Form des Diamino-propionsäuredipeptid-methylesters (E II 4, 831) $C_7H_{16}O_3N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$ (vgl. H 287). Gelbe Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Färbt sich bei 170—180° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei 200—210° (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 320).

Pikrat des α-Diäthylamino-buttersäure-diäthylamids (E II 4, 832) $C_{12}H_{26}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 114—115° (BARRÉ, *C. r.* 185, 1052; *A. ch.* [10] 9, 263, 268). Schwer löslich in Äther, Ligroin und Alkohol, löslich in Benzol, Wasser, Essigester und siedendem Alkohol. — Pikrat des γ-Dimethylamino-butyronitrils (E II 4, 838) $C_6H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 120° (KEIL, *H.* 171, 246). — Pikrat des γ-Dimethylamino-butyronitril-hydroxymethylats (E II 4, 838) $C_7H_{15}N_2 \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Hellgelbe Krystalle. F: 126° (KEIL, *H.* 171, 247). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Pikrate des l(+)-Arginins (E II 4, 845): $C_6H_{14}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$ (H 287; E I 139). Wird bei längerem Aufbewahren an der Luft wasserfrei (FELIX, DIRR, *H.* 176, 41). Schmilzt unter Zersetzung bei 205° (MEYERHOF, LOHMANN, *Bio. Z.* 196, 53), 205—206° (FE., D.), wasserfrei bei 217° (unkorr.) (FE., D.); zersetzt sich bei 217—218° (VICKERY, LEAVENWORTH, *J. biol. Chem.* 72, 410; 76, 719). — Dipikrat $C_6H_{14}O_2N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Ist nicht hygroskopisch (FE., D.). Sintert bei ca. 160° (THOMAS, KAPFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* 124, 100; FE., D.). Schmilzt unter Zersetzung bei 190° (unkorr.) (FE., D.), bei 198—199° (TH., K., FL.). Ist in Wasser etwas schwerer löslich als das Monopikrat (FE., D.). — Hydrochlorid-Pikrat. Sintert bei 160° und zersetzt sich bei 190° (unkorr.) (FE., D.). — Pikrat des dl-Ornithins (E II 4, 849) $C_5H_{12}O_2N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$ (H 287; E I 139). F: 203° (korr.) (BERGMANN, KÖSTER, *H.* 159, 188). — Pikrate des dl-Arginins (E II 4, 850): $C_6H_{14}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$ (H 287; E I 139). Zersetzt sich bei 223° (unkorr.) (FELIX, DIRR, *H.* 176, 41). Ist in Wasser schwerer löslich als das l(+)-Salz. — Dipikrat. Ist nicht hygroskopisch. Zersetzt sich bei 196° (unkorr.) (FELIX, DIRR, *H.* 176, 41). — Hydrochlorid-pikrat. Ist hygroskopisch und nimmt leicht $1H_2O$ auf (FELIX, DIRR, *H.* 176, 42). Das wasserfreie Salz zersetzt sich bei 230°. — Pikrate des N^{δ}-Methyl-dl-arginins (E II 4, 850): $C_7H_{16}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 207—209° (THOMAS, KAPFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* 124, 98). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in siedendem Methanol und Alkohol. — $C_7H_{16}O_2N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Beginnt bei ca. 145° zu sintern, schmilzt von 155° an und zersetzt sich bei ca. 168° (TH., K., FL.).

Pikrat des Diäthylesters der β-[α-Carboxy-isopropylamino]-isovaleriansäure (E II 4, 852) $C_{15}H_{29}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Täfelchen (aus Alkohol + Äther). F: 127—128° (ORTHNER, *A.* 459, 232). — Pikrat des dl-Valin-butylesters (E II 4, 854) $C_9H_{19}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 91—92° (MORGAN, *Soc.* 1926, 83). Löslich in Aceton, Äther und Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther. — Pikrat des l(+)-Lysins (E II 4, 857) $C_6H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$ (H 287; E I 139). Nadeln (aus Wasser). Wird ab 240° dunkel (VICKERY, LEAVENWORTH, *J. biol. Chem.* 76, 437 Anm. 4); zersetzt sich bei

259° (V., *J. biol. Chem.* **61**, 126), unter leichter Explosion bei 265—267° (V., L., *J. biol. Chem.* **76**, 437, 720; **88**, 532). — Pikrat des dl-Lysins (E II 4, 858) $C_6H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$ (H 287; E I 139). Goldbraune Nadeln (aus Wasser). F: 225° (Zers.) (SCHRYVER, BUSTON, *Pr. roy. Soc.* [B] **101**, 522; *C.* **1927** II, 1708). 1 Tl. löst sich in ca. 200 Tln. Wasser, leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat des dl-Leucin-butylesters (E II 4, 871) $C_{10}H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 139° (MORGAN, *Soc.* **1926**, 83). Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Ligroin und Benzol. — Pikrat des dl-Leucinisobutylesters (E II 4, 871) $C_{10}H_{21}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Platten (aus verd. Alkohol). F: 135—136° (MORGAN). Löslich in heißem Wasser, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, unlöslich in Petroläther. — Pikrat des dl-Leucin-methylamids (E II 4, 872). F: 157—159° (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 355). — Pikrat des Methyl-dl-leucin-äthylamids (E II 4, 876). Krystalle. F: 130° (v. BR., M.). — Pikrat des Äthyl-dl-leucin-[β-oxy-äthylamids] (E II 4, 876). Krystalle. F: 183—185° (v. BR., BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2768). Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat des Propyl-dl-leucin-äthylamids (E II 4, 877). Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 150° (v. BR., M.). — Pikrat des Butyl-dl-leucin-äthylamids (E II 4, 877). Krystalle (aus Äther). F: 83° (v. BR., M.). — Pikrat des Isoamyl-dl-leucin-[β-oxy-äthylamids] (E II 4, 877). Hellgelbe Nadeln (aus Äther). F: 131° (v. BR., BAHN, M., *B.* **62**, 2769). — Pikrat des Methylglycyl-dl-leucin-äthylamids (E II 4, 881). F: 180° (v. BR., BAHN, M., *B.* **62**, 2774). — Pikrat des Äthylglycyl-dl-leucin-äthylamids (E II 4, 881). F: 205° (v. BR., BAHN, M.) — Pikrat des Propylglycyl-dl-leucin-äthylamids (E II 4, 881). F: 190° (v. BR., BAHN, M.). — Pikrat des Isoamylglycyl-dl-leucin-äthylamids (E II 4, 881). F: 138° (v. BR., BAHN, M.). — Pikrat des inakt. Äthyl-alanyl-leucin-methylamids (E II 4, 882). Krystalle. F: 180—182° (v. BR., BAHN, M.). Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat des inakt. Propylalanyl-leucin-methyl-amids (E II 4, 882). Krystalle. F: 163° (v. BR., BAHN, M.). — Pikrat des inakt. Isohexylalanyl-leucin-methylamids (E II 4, 882). F: 199° (v. BR., BAHN, M.). — Pikrat des inakt. Äthylglycyl-alanyl-leucin-äthylamids (E II 4, 882). Krystallisiert schlecht. F: 172—177° (v. BR., BAHN, M.). — Pikrat des inakt. Isoamylglycyl-alanyl-leucin-äthylamids (E II 4, 882). Krystalle (aus Alkohol + Äther). Schmilzt unscharf bei 80—100° (v. BR., BAHN, M.). — Pikrat des γ-Dimethylamino-crotonsäure-hydroxymethylats (E II 4, 889) Crotonbetainpikrat, Apocarnitinpikrat $C_7H_{14}O_2N \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 187—189° (unkorr.) (LINNEWEH, *H.* **176**, 220). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, etwas schwerer in kaltem Alkohol.

Pikrat des α.α'-Bis-diäthyl-amino-adipinsäure-diäthylesters (E II 4, 913) $C_{18}H_{36}O_4N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystallisiert schwer. Verfärbt sich bei 175° und schmilzt bei 185—188° (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1954). — Pikrat des α.α'-Bis-diäthyl-amino-pimelinsäure-diäthylesters (E II 4, 914). F: 107—113° (v. BR., L., M., *B.* **59**, 1957). — Pikrat des α.α'-Bis-diäthylamino-korksäure-diäthylesters E II 4, 915). F: 157—161° (v. BR., L., M., *B.* **59**, 1956).

Pikrat der δ-Guanidino-α-oxy-n-valeriansäure (E II 4, 940) $C_6H_{13}O_3N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser) F: 145°; zersetzt sich bei 205° (FELIX, H. MÜLLER, *H.* **174**, 114). — Pikrat der ε-Dimethylamino-γ-oxo-n-capronsäure (E II 4, 949) $C_8H_{15}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 140—143° (MANNICH, BAUROTH, *B.* **57**, 1114). Schwer löslich in Wasser.

Pikrat des N-Methyl-hydroxylamins (E II 4, 952) $CH_5ON + C_6H_3O_7N_3$ (H 288). Krystalle (aus Alkohol). F: 268° (TRAUBE, P. SCHULZ, *B.* **56**, 1860). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Pikrat des N.N'-Diisopropyl-hydrazins (E II 4, 960) $C_6H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Schmutziggelbe Nadeln (aus Benzol). F: ca. 112° (TAIPALE, Ж. **54**, 661; *C.* **1924** I, 902). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer löslich in heißem Benzol, fast unlöslich in Äther. — Pikrat des 2-Hydrazino-1-amino-äthans (E II 4, 965) $C_2H_9N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 166° (Zers.) (SOMMER, SCHULZ, NASSAU, *Z. anorg. Ch.* **147**, 151). Krystallographisches: S., SCH., N. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser. — Pikrat des 2.2'-Azopropans (E II 4, 966) $C_6H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Braune, sehr unbeständige Krystalle. Zersetzt sich bei 87—88° (TAIPALE, Ж. **54**, 667; *C.* **1924** I, 902). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther.

Pikrat des Tetramethylphosphoniumhydroxyds (E II 4, 969) $C_4H_{12}P \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser), die bei 100° tieforangefarben werden. Schmilzt nicht bis 290° (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2349). — Pikrat des Trimethyläthyl-phosphoniumhydroxyds (E II 4, 969) $C_5H_{14}P \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser), die bei 100° tieforange werden. F: 290° (F., I.). — Pikrat des Methyltriäthyl-phosphoniumhydroxyds (E II 4, 970) $C_7H_{18}P \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Prismen (aus Alkohol).

F: 239° (F., I.). — Pikrat des Triäthylpropylphosphoniumhydroxyds (E II 4, 970) $C_9H_{22}P\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (F., I.). — Pikrat des Äthyltripropylphosphoniumhydroxyds (E II 4, 971) $C_{11}H_{26}P\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 64° (F., I.). — Pikrat des Tripropylbutylphosphoniumhydroxyds (E I 4, 971) $C_{13}H_{30}P\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 67° (F., I., *Soc.* **1929**, 2352). — Pikrat des Carbäthoxy-tetramethylphosphoniumhydroxyds (E II 4, 973) $C_7H_{16}O_2P\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Rhomben (aus Alkohol). F: 124—125° (F., I., *Soc.* **1929**, 2356).

Pikrat des Trimethylarsinoxyds (E II 4, 989). F: 219,5° (VALEUR, GAILLIOT, *Bl.* [4] **41**, 1489). — Pikrat des Äthyldipropylarsinoxyds (E II 4, 990), Äthyldipropylarsin-oxypikrat $C_8H_{20}OAs\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 85,5° (STEINKOPF, DONAT, JAEGER, *B.* **55**, 2605). — Pikrat des Äthyldiisobutylarsinoxyds (E II 4, 991), Äthyldiisobutylarsin-oxypikrat $C_{10}H_{24}OAs\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82° (ST., D., J.).

Pikrat des Diäthylthalliumhydroxyds (E II 4, 1026) $C_4H_{10}Tl\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Goldgelbe Tafeln. Wird bei 200° dunkel und schmilzt bei 204° unter Zersetzung (GODDARD, *Soc.* **119**, 1313). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, löslich in siedendem Toluol, unlöslich in Petroläther.

Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, 2.4.6-Trinitro-anisol, Pikrinsäuremethyläther, Methylpikrat $C_7H_5O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot CH_3$ (H 288; E I 140). *B.* Zur Bildung aus Pikrylchlorid und Natriummethylat-Lösung (H 5, 274 bei Pikrylchlorid) vgl. a. VAN DE VLIET, *R.* **43**, 621; BRADY, HORTON, *Soc.* **127**, 2233; CHAPMAN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 3030. Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure oder absol. Salpetersäure auf Anisaldehyd (DE LANGE, *R.* **45**, 47, 58), Anisoin, Anisil, 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dimethoxybenzil (VAN ALPHEN, *R.* **48**, 1116) oder 3-Nitro-anissäure (DE LANGE, *R.* **45**, 45). — Gelbe Blättchen (VAN A.); farblose Krystalle; scheidet sich aus Alkohol in einer gelben Form ab, die sofort wieder in die farblose Form übergeht (VAN DE VL.). Nach BRADY, HORTON (*Soc.* **127**, 2231) entsteht beim Umkrystallisieren aus Alkohol ein Gemisch aus 2.4.6-Trinitroanisol und 2.4.6-Trinitro-phenetol. F: 67—68° (CHAPMAN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 3030), 68° (BR., H.), 67,9° (DESVERGNES, *Monit. scient* [5] **14**, 251; *C.* **1925** I, 837). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 792,15 kcal/Mol (TOMIOKA, TAKAHASHI in *Landolt-Börnst.* E III, 2914). Thermische Analyse des binären Systems mit 2.4.6-Trinitrophenetol: BR., H.; mit Dipikrylsulfid: CHAUMEIL, THOMAS, *C. r.* **176**, 1324; mit Tetryl (Methylpikrylnitramin): JEFREMOW, TICHOMIROWA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **4**, 95, 102, 113; *C.* **1929** I, 745; mit Dimethyl-β-naphthyl-amin: HERTEL, VAN CLEEF, *B.* **61**, 1549.

Löslichkeit von 2.4.6-Trinitro-anisol in Wasser und organischen Lösungsmitteln (g 2.4.6-Trinitro-anisol in 100 g Lösungsmittel).

Lösungsmittel	15°	50°	100°	Lösungsmittel	15°	50°
Wasser	0,02	0,14	0,39	absol Alkohol	2,37	21,36
Chloroform	25,60	334,50		96%iger Alkohol	2,31	17,79
Tetrachlorkohlenstoff	0,51	3,65		Äther	4,18	7,86[1])
Benzol	94,98	597,90		Aceton	194,01	813,22
Toluol	86,49	421,53		Äthylacetat	89,44	368,50
Methanol	5,24	27,65		Schwefelkohlenstoff	0,43	1,11[2])

DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] **14**, 252; *C.* **1925** I, 837. — [1]) Bei 34°. — [2]) Bei 36°.

Stabilität (gemessen durch die Geschwindigkeit der Gasentwicklung bei 140°): ROBERTSON, *Soc.* **119**, 13. Einfluß der Pulverisierung auf den Wassergehalt und die Detonationsfähigkeit von 2.4.6-Trinitro-anisol: ANONYMUS, *Jber. chem.-tech. Reichsanst.* **5** [1926], 84. Liefert mit Natriummethylat eine additionelle Verbindung (S. 281), mit alkoh. Ammoniak Pikramid (VAN DE VLIET, *R.* **43**, 621). Gibt mit Dimethylanilin eine rote Lösung, aus der beim Abkühlen unbeständige rote Nadeln auskrystallisieren; beim Kochen wird die rote Lösung gelb, worauf nach dem Abkühlen das Pikrat des Trimethylphenylammoniumhydroxyds auskrystallisiert (HERTEL, VAN CLEEF, *B.* **61**, 1546). 2.4.6-Trinitro-anisol gibt auch mit Dimethyl-α-naphthylamin und Dimethyl-β-naphthylamin rote Lösungen, jedoch nur mit dem letztgenannten eine isolierbare in dunkelroten Nadeln krystallisierende Molekülverbindung (H., VAN CL.). Liefert mit Piperidin ohne Verdünnungsmittel eine Additionsverbindung $C_5H_{11}N + C_7H_5O_7N_3$, in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumcarbonat N-Pikryl-piperidin (GIUA, MARCELLINO, CURTI, *G.* **50** II, 302). Gibt Molekülverbindungen

mit Pyridin (GIUA, GIUA, G. 51 I, 314; s. a. DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] 14, 253), 2-Methylpyridin, Chinolin und Isochinolin (GIUA, GIUA). — Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 156.

Verbindung mit Natriummethylat $C_7H_5O_7N_3 + CH_3 \cdot ONa$ (H 289; E I 140). *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-anisol und Natriummethylat (VAN DE VLIET, *R.* 43, 621). F: 165° (Zers.). Geht beim Behandeln mit Säuren, langsam auch mit Wasser in 2.4.6-Trinitro-anisol über. Bleibt beim Erhitzen mit Natriummethylat auf dem Wasserbad unverändert.

Äthyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, 2.4.6-Trinitro-phenetol, Pikrinsäureäthyläther, Äthylpikrat $C_8H_7O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 290; E I 140). *B.* Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 2.4-Dinitro-phenetol (MARQUEYROL, SCOHY, *Bl.* [4] 27, 106). Durch längeres Kochen von Silberpikrat mit Pikrylchlorid in absol. Alkohol (VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* 39, 157). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Dipikrylsulfid mit alkoh. Kalilauge (THOMAS, BATHIAT, GÉNET, *C. r.* 178, 1288). — Farblose Nadeln (aus Salpetersäure). F: 79° (VAN D., VAN L.), 78,5—79° (OLIVIER, BERGER, *R.* 46, 613), 78,5° (M., SC.), 78,41° (DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] 14, 255; *C.* 1925 I, 837). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 939,6 kcal/Mol (TOMIOKA, TAKAHASHI in *Landolt-Börnst.* E III, 2914). Thermische Analyse des binären Systems mit 2.4.6-Trinitro-anisol s. u. —

Löslichkeit von 2.4.6-Trinitro-phenetol in Wasser und organischen Lösungsmitteln (g 2.4.6-Trinitro-phenetol in 100 g Lösungsmittel).

Lösungsmittel	15°	50°	100°	Lösungsmittel	15°	50°
Wasser	0,01	0,04	0,35	absol. Alkohol	1,67	9,32
Chloroform	20,79	174,71 ¹)		96%iger Alkohol	1,20	7,82
Tetrachlorkohlenstoff	0,67	6,43		Äther	3,79	7,66 ²)
Benzol	49,21	297,25		Aceton	1,20	410,51
Toluol	30,80	162,98		Äthylacetat	36,53	185,17
Methanol	3,99	24.00		Schwefelkohlenstoff	0,43	1,69 ³)

DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] 14, 256. — ¹) Bei 60°. — ²) Bei 33,5°. — ³) Bei 38°.

Färbt sich am Licht braun (O., BE.). Beim Umkrystallisieren aus Methanol bildet sich ein Gemisch aus 2.4.6-Trinitro-phenetol und 2.4.6-Trinitro-anisol (BRADY, HORTON, *Soc.* 127, 2233). Geschwindigkeit der Hydrolyse in 50%igem wäßrigem Aceton in Gegenwart und Abwesenheit von Salzsäure bei 30°: O., BE. Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol 2.4.6-Trinitro-phenylhydroxylamin (BORSCHE, *B.* 56, 1941). Gibt mit Pyridin eine additionelle Verbindung (DESV.).

Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-anisol $2C_8H_7O_7N_3 + 3C_7H_5O_7N_3$. Die Verbindung wurde durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 41° (BRADY, HORTON, *Soc.* 127, 2231). Bildet mit 2.4.6-Trinitro-anisol ein Eutektikum bei 41,5° und ca. 57 Gew.-% 2.4.6-Trinitro-anisol und mit 2.4.6-Trinitro-phenetol ein Eutektikum bei 38° und ca. 66,5 Gew.-% 2.4.6-Trinitro-anisol.

[β.γ-Dibrom-propyl]-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther $C_9H_7O_7N_3Br_2 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Allyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther in Chloroform (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 1926, 3148; RAIFORD, BIROSEL, *Am. Soc.* 51, 1778). — Prismen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 106—107° (FAIR., FOST.), 102° (R., B.).

Isoamyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, Pikrinsäureisoamyläther, Isoamylpikrat $C_{11}H_{13}O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_5H_{11}$ (H 290). *B.* Neben anderen Verbindungen aus Dipikrylsulfid durch Einw. von siedender Natriumisoamylat-Lösung (THOMAS, BATHIAT, GÉNET, *C. r.* 178, 1289). — Blätter (aus Alkohol). F: 69°. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Pikrinsäure und Isoamylalkohol.

Allyl-[2.4.6-trinitro-phenyl-äther], Pikrinsäureallyläther, Allylpikrat $C_9H_7O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Durch Einw. von Kaliumhydroxyd auf Pikrylchlorid und Allylalkohol (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 1926, 3148). Bei der Umsetzung von pikrinsaurem Silber mit Allyljodid (RAIFORD, BIROSEL, *Am. Soc.* 51, 1778 Anm. 15). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90° (FAIR., FOST.), 85° (R., B.).

d-Fenchylpikryläther, d-Fenchylpikrat $C_{16}H_{19}O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von l-β-Pinen mit Pikrinsäure in Benzol auf 120° (DELÉPINE, ADIDA, *Bl.* [4] 39, 787). — Wurde nicht rein erhalten. F: 106°. $[\alpha]_D$: +4°.

l-Fenchylpikryläther, l-Fenchylpikrat $C_{16}H_{19}O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von d-α-Pinen mit Pikrinsäure in Benzol auf 120° (DELÉPINE, ADIDA, *Bl.* [4] 39, 786). — Wurde nicht rein erhalten. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112°. $[\alpha]_D$: —11,1°. — Verbindung mit Kaliumäthylat $C_{16}H_{19}O_7N_3$

$+C_2H_5\cdot OK$. Rote mikroskopische Blättchen (aus Alkohol + Äther) (DELÉPINE, GRANDPERRIN, *Bl.* [4] **39**, 790).

d-Bornylpikryläther, d-Bornylpikrat $C_{16}H_{19}O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. Diese Konstitution wird von DELÉPINE, ADIDA (*Bl.* [4] **39**, 782) und KONDAKOW (*Parf. mod.* **19**, 213; *C.* **1927** I, 193) den Verbindungen $C_{16}H_{19}O_7N_3$ von LEXTREIT und von TILDEN, FORSTER (H **5**, 154) zugeschrieben. — *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von d-α-Pinen mit Pikrinsäure auf 135—145° (K.) oder in Benzol auf 120° (D., A.). Aus d-Borneolnatrium und Pikrylchlorid (D., A., *Bl.* [4] **39**, 790). — Wurde nicht rein erhalten. Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). Sehr unbeständig (K.), färbt sich am Licht orangerot (D., A.). F: 134° (D., A.), 130—138° (K.). $[\alpha]_D$: +78,8° (Chloroform) (D., A.). Leicht löslich in Chloroform, Methanol und Aceton (D., A.; K.), in heißem Petroläther, Eisessig und Schwefelkohlenstoff (D., A.), in kaltem Benzol und Äther (D., A.) und in Methanol + Alkohol (K.), unlöslich in Wasser (D., A.). — Gibt beim Erhitzen auf 175° d-Camphen (D., A., *Bl.* [4] **39**, 786). Wird durch Wasser, alkoh. Alkalilauge und auch schon durch die Luftfeuchtigkeit verseift (K.; D., A.). — $C_{16}H_{19}O_7N_3+C_2H_5\cdot OK$. Rote Krystalle (DELÉPINE, GRANDPERRIN, *Bl.* [4] **39**, 788). — $C_{16}H_{19}O_7N_3+C_2H_5\cdot ORb$. Rote Krystalle (D., G.). — $C_{16}H_{19}O_7N_3+C_2H_5\cdot OCs$. Rote Krystalle (D., G.).

l-Bornylpikryläther, l-Bornylpikrat $C_{16}H_{19}O_7N_3=(O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von l-β-Pinen mit Pikrinsäure in Benzol auf 120° (DELÉPINE, ADIDA, *Bl.* [4] **39**, 787). — Wurde nicht ganz rein erhalten. F: 134°. $[\alpha]_D$: —77,6° (Chloroform).

Pikrinsäure-[3-nitro-phenyl]-äther, 2.4.6.3'-Tetranitro-diphenyläther $C_{12}H_6O_9N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (E I 140). *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-phenol-natrium und Pikrylchlorid in Chloroform (ARNALL, *Soc.* **125**, 816). — Blaßgelbe Nadeln. F: 170—171° (A.). — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,49) und 10%igem Oleum auf 90° 2.4.6.3'.4'-Pentanitro-diphenyläther (VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 155). Beim Erwärmen mit viel Salpetersäure (D: 1,49) und 30%igem Oleum auf 90° entsteht 2.4.5.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenyläther (VAN D., VAN L.).

Pikrinsäure-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-diphenyläther $C_{12}H_5O_{11}N_5 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei der Nitrierung von 2.4.6.2'-Tetranitrodiphenyläther (DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] **16**, 204; *C.* **1926** II, 3043). — Krystalle (aus Aceton). F: 210,0—210,5° (Maquennescher Block). Löst sich in Pyridin unter starker Braunfärbung. Löslichkeiten in Wasser und organischen Lösungsmitteln s. in der Tabelle. — Wird von Wasser, Alkohol, Methylalkohol und Pyridin schon in der Kälte zersetzt.

Löslichkeit von 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-diphenyläther in Wasser und organischen Lösungsmitteln (g Substanz in 100 g Lösungsmittel).

Lösungsmittel	23°	50°	100°	Lösungsmittel	23°	50°
Wasser	0,01[1])	0,02	0,1	96%iger Alkohol	0,45	1,25
Chloroform	0,23	0,30		Äther	0,26	
Tetrachlorkohlenstoff	0,02	0,06		Aceton	19,99	36,08
Benzol	0,53	0,87		Äthylacetat	6,70	7,46
Toluol	0,67	1,35		Schwefelkohlenstoff	0,02	
Methanol	1,68	3,06		Pyridin	45,41	
absol. Alkohol	0,59	0,91				

DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] **16**, 205. — [1]) Bei 27°.

Pikrinsäure-[3.4-dinitro-phenyl]-äther, 2.4.6.3'.4'-Pentanitro-diphenyläther $C_{12}H_5O_{11}N_5 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (E I 141). *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6.3'-Tetranitro-diphenyläther mit Salpetersäure (D: 1,49) und 10%igem Oleum auf 90° (VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 155). — Krystalle (aus Essigsäure oder Toluol). F: 203—204° (korr.).

Pikrinsäure-[2.4.5-trinitro-phenyl]-äther, 2.4.5.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenyläther $C_{12}H_4O_{13}N_6 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (E I 141). *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6.3'-Tetranitro-diphenyläther mit viel Salpetersäure (D: 1,49) und 30%igem Oleum auf 90° (VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 156). — Krystalle (aus Salpetersäure oder Eisessig). F: 278° (korr.). — Zersetzt sich bei 8-stdg. Erwärmen auf 95° (VAN D., VAN L., *R.* **39**, 166). Schlag- und Stoßempfindlichkeit: VAN D., VAN L., *R.* **39**, 174. Verpufft bei 313—318° (VAN D., VAN L., *R.* **39**, 170).

Essigsäure-[2.4.6-trinitro-phenylester], Pikrylacetat $C_8H_5O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 291; E I 141). F: 96,5—97,5° (OLIVIER, BERGER, *R.* **46**, 610). — Zersetzt sich an feuchter Luft. Geschwindigkeit der Hydrolyse in 50%igem wäßrigem Aceton in Gegenwart und Abwesenheit von Salzsäure bei 20°: O., B.

3-Fluor-2.4.6-trinitro-phenol $C_6H_2O_7N_3F$, Formel I. *B.* Neben 5-Fluor-2.4-dinitro-phenol bei allmählicher Einw. einer Mischung von 90,5%iger Salpetersäure und Eisessig auf 3-Fluor-phenol oder von Salpeterschwefelsäure auf 5-Fluor-2-nitro-phenol oder 3-Fluor-4-nitro-phenol (HODGSON, NIXON, *Soc.* **1928**, 1881; vgl. H., MOORE, *Soc.* **1926**, 158). — Tafeln (aus Wasser). F: 173° (H., N.). Ist nicht flüchtig mit Wasserdampf; sublimiert aus siedender konzentrierter Schwefelsäure (H., N.). Löslich in Wasser und Alkohol mit tiefgelber Farbe (H., N.). — $AgC_6HO_7N_3F$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in wäßr. Ammoniak und heißem Wasser (H., N.).

3-Chlor-2.4.5-trinitro-phenol(?) $C_6H_2O_7N_3Cl$, Formel II. *B.* Beim Kochen des Dikaliumsalzes der 5-Chlor-3.4.6-trinitro-phenol-sulfonsäure-(2)(?) mit verd. Schwefelsäure (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 1604; vgl. H., KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2918). — F: 112,5—113,5° (H., M.). Flüchtig mit Wasserdampf (H., M.). Etwas löslich in Wasser, löslich in Äther (H., M.). — Silbersalz. Gelbe Krystalle. Unlöslich in wäßr. Ammoniak (H., M.).

OH, O_2N, NO_2, F, NO_2 — I. | OH, NO_2, Cl, O_2N, NO_2 (?) — II. | OH, O_2N, NO_2, Cl, NO_2 — III. | OH, NO_2, Br, O_2N, NO_2 (?) — IV. | OH, O_2N, NO_2, Br, NO_2 — V.

3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol $C_6H_2O_7N_3Cl$, Formel III (H 292). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von Chlorbenzol mit Salpetersäure (D: 1,40) und Quecksilber(II)-nitrat (DAVIS, Mitarb., *Am. Soc.* **43**, 600). Zur Bildung aus 3-Chlor-phenol und Salpeterschwefelsäure vgl. SEEKLES, *R.* **42**, 77; HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 1603. Neben 3-Chlor-2.6-dinitro-phenol bzw. 5-Chlor-2.4-dinitro-phenol beim Behandeln von 3-Chlor-2-nitro-phenol bzw. 5-Chlor-2-nitro-phenol mit Salpeterschwefelsäure (H., M.). — Prismen (aus Wasser), gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 116° (S.), 114° (H., M.), 112° bis 113° (D., Mitarb.). Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig (H., M.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Äther (H., M.). — Natriumsalz. Gelb. Schwer löslich in Wasser (H., M.). — Silbersalz. Gelb. Unlöslich in wäßr. Ammoniak (H., M.).

Methyl-[3-chlor-2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, 3-Chlor-2.4.6-trinitro-anisol $C_7H_4O_7N_3Cl = (O_2N)_3C_6HCl \cdot O \cdot CH_3$ (H 292). *B.* Beim Eintragen von 3-Chlor-anisol in Salpeterschwefelsäure bei —15° (SCHLUBACH, MERGENTHALER, *B.* **58**, 2734). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86°.

3-Brom-2.4.5-trinitro-phenol(?) $C_6H_2O_7N_3Br$, Formel IV. *B.* Beim Kochen des Dikaliumsalzes der 5-Brom-3.4.6-trinitro-phenol-sulfonsäure-(2)(?) mit verd. Schwefelsäure (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 161; vgl. **127**, 1604; H., KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2918). — Krystalle (aus Wasser). F: 146° (H., M., *Soc.* **1926**, 161). Ist mit Wasserdampf flüchtig (H., M., *Soc.* **1926**, 161). — Silbersalz. Gelb. Löslich in Wasser, unlöslich in wäßr. Ammoniak (H., M., *Soc.* **1926**, 161).

3-Brom-2.4.6-trinitro-phenol $C_6H_2O_7N_3Br$, Formel V (H 292). *B.* Zur Bildung aus 3-Brom-phenol und Salpeterschwefelsäure vgl. HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 160; **127**, 1603. Beim Behandeln von 3 (oder 5)-Brom-2-nitro-phenol, 3-Brom-4-nitro-phenol, 3 (oder 5)-Brom-2.4-dinitro-phenol oder 3-Brom-2.6-dinitro-phenol mit Salpeterschwefelsäure (H., M., *Soc.* **1926**, 159, 160). — Blättchen (aus Wasser). F: 149°. Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. — Silbersalz. Gelb. Unlöslich in wäßr. Ammoniak (H., M., *Soc.* **1926**, 161).

5-Chlor-3-brom-2.4.6-trinitro-phenol, Chlorbrompikrinsäure $C_6HO_7N_3ClBr$, Formel VI auf S. 284. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 5-Chlor-3-brom-phenol in Eisessig mit roter, rauchender Salpetersäure (D: 1,52) auf 70° (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 369). — Hellgelbe Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 165,5° (korr.). — Kaliumsalz. Orangefarben. Schwer löslich.

Chlorbrompikrinsäuremethyläther, 5-Chlor-3-brom-2.4.6-trinitro-anisol $C_7H_3O_7N_3ClBr = (O_2N)_3C_6ClBr \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Chlor-3-brom-anisol mit Salpeterschwefelsäure auf 50° (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 369). — Tafeln (aus Alkohol). F: 106—107° (korr.).

3-Jod-2.4.6-trinitro-phenol $C_6H_2O_7N_3I$, Formel VII auf S. 284. *B.* Neben anderen Produkten durch Behandlung von 3-Jod-phenol mit Salpeterschwefelsäure und folgende Hydrolyse mit Wasserdampf (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1927**, 635). Neben anderen Produkten aus 3(oder 5)-Jod-2-nitro-phenol, 3-Jod-4-nitro-phenol, 3-Jod-2.6-dinitro-phenol oder 5-Jod-2.4-dinitro-phenol bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure und folgenden Hydrolyse mit Wasserdampf (H., M.). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Eisessig). Reizt zum Niesen. F: 197°. Ist mit überhitztem Wasserdampf nicht flüchtig. Sublimiert langsam aus siedender

konzentrierter Schwefelsäure. Viel schwerer löslich in Wasser als die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen; die Lösungen in Wasser und Alkohol sind dunkelgelb. — Silbersalz. Gelb. Unlöslich in wäßr. Ammoniak.

OH; O_2N, NO_2, Cl, Br; NO_2 — VI.
OH; O_2N, NO_2, I; NO_2 — VII.
OH; O_2N, NO_2, NO_2; NO_2 — VIII.
$O\cdot CH_3$; O_2N, NO_2, O_2N, NO_2 — IX.
$O\cdot CH_3$; N_3, Cl — X.

2.3.4.6-Tetranitro-phenol $C_6H_2O_9N_4$, Formel VIII (H 292; E I 141). Zur Bildung aus 3-Nitro-phenol und Salpeterschwefelsäure nach Blanksma (*R.* **21**, 256) vgl. van Duin, van Lennep, *R.* **39**, 162. — F: 14° (korr.). — Schlag- und Stoßempfindlichkeit: van D., van L., *R.* **39**, 174. Stabilität bei 70°: van D., van L., *R.* **39**, 166. Verpuffungstemperatur: 245—251° (van D., van L., *R.* **39**, 170).

Methyl-[2.3.5.6-tetranitro-phenyl]-äther, 2.3.5.6-Tetranitro-anisol $C_6H_4O_9N_4$, Formel IX (H 293; E I 142). F: 153—153,5° (Desvergnes, *Rev. Chim. ind.* **38**, 69; *C.* **1929** II, 1790). 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 27° 0,008, bei 50° 0,02, bei 100° 0,14 g 2.3.5.6-Tetranitro-anisol. 100 g Lösungsmittel enthalten bei 29° g Substanz: Chloroform 0,79, Tetrachlorkohlenstoff 0,07, Benzol 1,55, Toluol 1,02, Methanol 4,39, absol. Alkohol 2,38, 96%iger Alkohol 1,88, Äther 1,66, Aceton 101,15, Äthylacetat 37,00, Schwefelkohlenstoff 0,08. Löst sich in Pyridin mit roter Farbe unter Entwicklung nitroser Gase und Bildung einer blutroten Verbindung, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist.

Pentanitrophenol $C_6HO_{11}N_5 = (O_2N)_5C_6\cdot OH$ (H 293). *B.* Zur Bildung nach Blanksma (*R.* **21**, 261) vgl. Schlubach, Mergenthaler, *B.* **58**, 2735.

g) Azido-Derivat des Phenols.

Methyl-[3-chlor-2-azido-phenyl]-äther, 3-Chlor-2-azido-anisol, 6-Chlor-2-methoxy-diazobenzolimid $C_7H_6ON_3Cl$, Formel X. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf 3-Chlor-anisol-diazoniumperbromid-(2) (Hodgson, Kershaw, *Soc.* **1928**, 193). — Blaßgelbe Prismen (aus Petroläther). F: 35°. Flüchtig mit Wasserdampf. [Homann]

Schwefelanalogon des Phenols und seine Derivate.

Thiophenol, Phenylmercaptan $C_6H_6S = C_6H_5\cdot SH$ (H 294; E I 142).

Bildung; physikalische Eigenschaften.

B. Bei 24-stdg. Erhitzen von Benzol mit Schwefel im Rohr auf 350°, neben anderen Produkten (Glass, Reid, *Am. Soc.* **51**, 3429). Entsteht aus Phenylmagnesiumbromid bei der Einw. von Dibutylsulfit (Bert, *C. r.* **178**, 1828; Gilman, Robinson, Beaber, *Am. Soc.* **48**, 2716) oder Diphenylsulfit (Gil., Ro., Beaber), in geringer Menge bei der Einw. von Benzolsulfensäure-methylester (S. 294) (Gil., Ro., Beaber), bei der Einw. von Benzolsulfinsäure-methylester (Gil., Ro., *Bl.* [4] **45**, 640), von Benzolsulfochlorid (Wedekind, Schenk, *B.* **54**, 1609; Hepworth, Clapham, *Soc.* **119**, 1192) und von Chlorsulfonsäure-äthylester (He., Cl.) in Äther. Durch Reduktion von Benzolsulfinsäure mit Zinn(II)-chlorid in siedendem Wasser (Knoevenagel, Römer, *B.* **56**, 217). In geringer Menge durch Reduktion von Benzolsulfofluorid mit Zink und konz. Salzsäure in der Siedehitze (Steinkopf, *J. pr.* [2] **117**, 17). Thiophenol entsteht auch, meist in guter Ausbeute, bei der Reduktion von 8-Methoxy-3-phenylsulfon-chinaldin und ähnlichen Verbindungen mit Zinn und Salzsäure (Tröger, Pape, *J. pr.* [2] **114**, 208, 213, 219; Tr., Krückeberg, *J. pr.* [2] **114**, 254, 256, 258, 259).

Prismen (aus Ligroin). F: 70—71° (Wedekind, Schenk, *B.* **54**, 1609). Ultrarot-Absorptionsspektrum der unverdünnten Substanz zwischen 1 und 12 μ: Bell, *B.* **61**, 1918, 1922; zwischen 0,6 und 2,8 μ: Ellis, *Am. Soc.* **50**, 2116. Fluorescenzspektrum von Thiophenol-Dampf: Marsh, *Soc.* **125**, 420. Tesla-Luminescenzspektrum: McVicker, Marsh, Stewart, *Soc.* **123**, 2154. Einfluß auf die Oxydation von Furyläthylen: Moureu, Dufraisse, Johnson, *Bl.* [4] **43**, 589.

Chemisches Verhalten.

Erhitzt man Natriumthiophenolat mit Schwefel auf 170—180°, behandelt mit verd. Schwefelsäure und kocht das Reaktionsgemisch mit Zinn und Salzsäure, so erhält man geringe Mengen Dithiobrenzcatechin (Guha, Chakladar, *J. indian chem. Soc.* **2**, 329; *C.* **1926** I, 2699). Liefert bei Einw. von Schwefeldichlorid SCl_2 in Schwefelkohlenstoff oder Äther

Diphenyltrisulfid (Tröger, Hornung, J. pr. [2] 60 [1899], 134; Lecher, B. 58, 420). Diphenyltrisulfid entsteht auch bei der Einw. von 0,5 Mol Sulfoxylsäure-bis-diäthylamid in äther. Lösung in Gegenwart von Chlorwasserstoff (L.). Thiophenol liefert beim Schütteln mit wäßr. Rongalit-Lösung (E II 1, 642), Methanol und wenig Essigsäure unter Luftausschluß Diphenyldisulfid (Binz, Räth, Walter, B. 57, 1400). Bei kurzer Einw. von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung und Ausschluß von Licht und Luftfeuchtigkeit entsteht Phenylschwefelchlorid (S. 295) (L., Holschneider, B. 57, 757; L., B. 58, 409 Anm. 2); bei längerer Einw. und ungenügender Kühlung tritt auch Kernchlorierung ein (L., B. 58, 409). Thiophenol gibt mit Brom in kaltem Tetrachlorkohlenstoff eine Lösung von Phenylschwefelbromid, das beim Eindampfen der Lösung im Vakuum unter Bildung von Diphenyldisulfid zerfällt und mit Diäthylamin Benzolsulfensäure-diäthylamid (S. 296) liefert (Lecher, B. 58, 412). Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom in wäßr. Lösung: Francis, Am. Soc. 48, 1635. Gibt mit alkoh. Silbernitrat-Lösung einen gallertartigen Niederschlag (Pollak, Spitzer, M. 43, 117). 4 Mol Thiophenol geben beim Erhitzen mit 1 Mol Siliciumtetrachlorid Phenylmercaptosiliciumtrichlorid (Jörg, Stetter, J. pr. [2] 117, 310).

H 296, Z. 12 v. o. statt „siedender Lösung" lies „siedendem Ligroin".

Thiophenol liefert mit 2.4.5-Trinitro-toluol in Alkohol 4.6-Dinitro-3-methyl-diphenylsulfid und Diphenyldisulfid (Giua, Ruggeri, G. 53, 295). Durch Einw. von Styrol erhält man Phenyl-β-phenäthyl-sulfid, das durch Oxydation zum entsprechenden Sulfon nachgewiesen werden kann (Posner, B. 38 [1905], 651). Geschwindigkeit dieser Reaktion bei Belichtung und bei Gegenwart von Piperidin: Ashworth, Burckhardt, Soc. 1928, 1797, 1800.

Beim Erwärmen mit zahlreichen Oxyverbindungen, Estern oder Halogenverbindungen werden Hydroxyl, Alkoxyl und Halogen durch die Phenylmercapto-Gruppe ersetzt; so erhält man z. B. mit p-Toluolsulfonsäureäthylester in siedender Natronlauge Äthylphenylsulfid, mit Benzolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] in siedender Natronlauge 1.2-Bis-phenylmercapto-äthan (Gilman, Beaber, Am. Soc. 47, 1450), mit Diphenylbrommethan bei 60—70° Phenylbenzhydrylsulfid (Knoll, J. pr. [2] 113, 42), beim Erhitzen mit 9.10-Dibrom-anthracen in Benzol in Gegenwart von Piperidin auf 180° 9.10-Bis-phenylmercapto-anthracen (Heilbron, Heaton, Soc. 123, 180), bei der Umsetzung mit Benzilsäure in Eisessig bei 40—45° oder mit Diphenylchloressigsäure in siedendem Alkohol α-Phenylmercapto-diphenylessigsäure (Bistrzycki, Risi, Helv. 8, 584), mit N-Methyl-N-[β-brom-äthyl]-anilin in alkoh. Alkalilauge [β-Methylanilino-äthyl]-phenyl-sulfid (v. Braun, Kirschbaum, B. 53, 1406). Versetzt man Thiophenol in Natriumäthylat-Lösung bei ca. 50° mit Äthylenchlorhydrin und leitet dann auf dem Wasserbad Chlorwasserstoff ein, so entsteht [β-Chlor-äthyl]-phenyl-sulfid (Steinkopf, Herold, Stöhr, B. 53, 1012). In Natronlauge gelöstes Thiophenol gibt bei der Einw. von β-Chlor-propionsäure, zum Schluß in der Siedehitze, β-Phenylmercapto-propionsäure (Arndt, B. 56, 1276); Reaktion mit β-Chlor-propionsäure in Eisessig-Schwefelsäure s. u. In anderen Fällen tritt Bildung von Diphenyldisulfid ein, während die Halogen- oder Oxyverbindung sich unter Halogen- oder Hydroxylabspaltung dimerisiert; so erhält man beim Erhitzen mit α-Brom-propionsäure in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid in Benzol Diphenyldisulfid und geringe Mengen eines neutralen Produkts (wahrscheinlich des Anhydrids), das bei Behandlung mit heißem Wasser niedrigschmelzende α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure liefert (Bistrzycki, Risi, Helv. 8, 585). Erhitzt man Brommalonsäure oder ihren Äthylester mit Thiophenol in Benzol oder ohne Lösungsmittel, so entstehen Diphenyldisulfid und geringe Mengen Bernsteinsäureanhydrid (Bi., R., Helv. 8, 591). Aus Thiophenol, Mandelsäure und wasserfreiem Zinkchlorid entstehen bei 110—120° Diphenyldisulfid und wenig Dibenzyl (Bi., R.). Bei der Umsetzung mit anderen Verbindungen konnte nur Diphenyldisulfid als Reaktionsprodukt festgestellt werden, so z. B. mit α-Brom-propionsäure, β-Chlor- und β-Jod-propionsäure, α-Brom-isobuttersäure, Milchsäure, α-Oxy-isobuttersäure oder Mandelsäure in Eisessig-Schwefelsäure (Bi., R., Helv. 8, 584) sowie bei der Einw. von Chlorpikrin in alkoh. Kalilauge (Nekrassow, Melnikow, B. 62, 2093; Ж. 61, 2052). Bei 24-stdg. Erhitzen von Thiophenol mit Tetrachlorkohlenstoff und konz. Kalilauge im Rohr auf 100—110° entstehen neben 2-Mercapto-benzoesäure große Mengen Diphenyldisulfid (Krishna, Singh, J. indian chem. Soc. 4, 294; C. 1928 I, 502). Thiophenol gibt mit Äthylschwefelrhodanid in Äther Äthylphenyldisulfid (Lecher, Wittwer, B. 55, 1477, 1479), mit 2-Nitro-phenylschwefelrhodanid in Benzol 2-Nitro-diphenyldisulfid, 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid und Diphenyldisulfid (Lecher, Simon, B. 54, 637). Die Lösung des Kaliumsalzes in verd. Alkohol liefert beim Schütteln mit 2-Nitro-diphenyldisulfid 2-Nitro-thiophenol, 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid und Diphenyldisulfid (Lecher, B. 53, 593). Thiophenol gibt mit 2-Nitro-phenylschwefelchlorid in trocknem Äther 2-Nitro-diphenyldisulfid; bei der Einw. des Chlorids auf Natriumthiophenolat in Äther + Benzol bilden sich außerdem Diphenyldisulfid und 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid (Le., B. 53, 584, 592). Bei der Einw. von Diphenyldisulfoxyd auf Natriumthiophenolat in Alkohol entstehen Benzolsulfinsäure (Syst. Nr. 1510) und Diphenyldisulfid (Smiles, Gibson, Soc. 125, 181). Reduziert man Acetophenon in Gegenwart

von Thiophenol mit amalgamiertem Zink und Salzsäure, so erhält man Phenyl-α-phenäthylsulfid (v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* **62**, 2420). Thiophenol gibt mit Diphenyldiazomethan in Äther bei Ausschluß von Licht und Luft Phenylbenzhydrylsulfid; reagiert analog mit 9-Diazofluoren unter Bildung von 9-Phenylmercapto-fluoren (SCHÖNBERG, SCHÜTZ, PETER, *B.* **62**, 1667, 1668). Das aus Thiophenol und Äthylmagnesiumjodid in Äther erhältliche Phenylmercapto-magnesiumjodid $C_6H_5 \cdot S \cdot MgI$ liefert mit Benzalacetophenon in Äther β-Phenylmercapto-β-phenyl-propiophenon (Syst. Nr. 752) (GILMAN, KING, *Am. Soc.* **47**, 1142). Beim Erhitzen mit Zimtsäure und Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° erhält man β-Phenylmercapto-hydrozimtsäure (ARNDT, *B.* **56**, 1273). Bei tropfenweiser Zugabe von Benzoldiazoniumsulfat zu einer Lösung von Thiophenol in Natronlauge in Gegenwart von Kupferpulver bei 5° bildet sich Diphenylsulfid (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1534); in analoger Weise erhält man durch Umsetzung von alkal. Thiophenol-Lösung mit diazotiertem o-Anisidin und Behandlung der Reaktionsmischung mit Zink und Salzsäure 2-Methoxy-diphenylsulfid (H., J.).

Physiologisches Verhalten; Analytisches.

Physiologisches Verhalten: E. KEESER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 621.

Thiophenol gibt mit alkoh. Silbernitrat-Lösung einen gallertartigen Niederschlag (POLLAK, SPITZER, *M.* **43**, 117). Unterscheidung von Thiophenolen und tertiären Mercaptanen von primären und sekundären Mercaptanen durch die Farbreaktion mit salpetriger Säure: RHEINBOLDT, *B.* **60**, 185. Jodometrische Bestimmung von Thiophenol: KIMBALL, KRAMER, REID, *Am. Soc.* **43**, 1199.

Salze des Thiophenols (Thiophenolate, Phenylmercaptide).

Ammoniumthiophenolat. *B.* Aus Thiophenol und flüssigem Ammoniak (KRAUS, WHITE, *Am. Soc.* **45**, 770). Krystalle. Unlöslich in Petroläther. Zersetzt sich an der Luft unter Ammoniak-Entwicklung. — Gold(I)-thiophenolat $C_6H_5 \cdot SAu$. *B.* Aus Thiophenol und Kaliumbromoaurat in Methanol (Höchster Farbw., D.R.P. 349012; *C.* **1922** II, 699; *Frdl.* **13**, 1006). Hellgelbes, unlösliches Pulver.

Quecksilber(II)-thiophenolat $Hg(S \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2 Mol Thiophenol und 1 Mol Quecksilber(II)-chlorid in Alkohol (LECHER, *B.* **53**, 575). Bildung aus Phenylmercaptoquecksilberchlorid s. u. Aus Thioessigsäure-S-phenylester und Quecksilber(II)-acetat in wenig siedendem Wasser (SACHS, OTT, *B.* **59**, 175). 9 g lösen sich in ca. 350 cm³ siedendem Benzol; die Löslichkeit in Benzol wird durch Anwesenheit von Quecksilber(II)-äthylmercaptid stark erhöht (L.). Bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf Quecksilber(II)-thiophenolat in Lösung entsteht Diphenyldisulfid (RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1312); diese Reaktion verläuft schon bei —16° quantitativ (LECHER, SIEFKEN, *B.* **59**, 1317). Liefert mit Quecksilber(II)-chlorid in lauwarmem Essigester oder ohne Lösungsmittel bei 160—165° Phenylmercapto-quecksilberchlorid (L.). — Phenylmercapto-quecksilberchlorid $C_6H_5ClSHg = C_6H_5 \cdot S \cdot HgCl$ bzw. $(C_6H_5 \cdot S)_2Hg + HgCl_2$. *B.* Aus Thiophenol und überschüssigem Quecksilber(II)-chlorid in Alkohol oder Essigester bei gewöhnlicher Temperatur oder ohne Lösungsmittel bei 160—165° (LECHER, *B.* **53**, 571, 573). In geringer Menge beim Erhitzen von Diphenyldisulfid, Quecksilber(I)-chlorid und Benzol im Rohr auf ca. 200° (L.). Man kocht Thioessigsäure-S-phenylester mit Quecksilberacetat in Alkohol bei Gegenwart von wenig Essigsäure (SACHS, OTT, *B.* **59**, 174). Krystalle (aus Benzol), Prismen (aus Essigester), perlmutterglänzende Blätter (aus Isoamylacetat). F: 191,5° (Zers.) (L.). Die Krystalle werden bei 125° schwach grüngelb, bei 170° gelb; beim Abkühlen verschwindet die Farbe wieder völlig (L.). Löst sich in siedendem Essigester zu ca. 1%, in siedendem Isoamylacetat zu ca. 3% (L.); leicht löslich in heißem Xylol, sehr leicht in Pyridin (L.). Die reine Substanz liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, die Lösung in Essigester beim Erhitzen auf dem Wasserbad Quecksilber(II)-thiophenolat und Quecksilber(II)-chlorid (L.). Quecksilber(II)-thiophenolat entsteht auch beim Sättigen der Lösung in Pyridin mit Ammoniak und beim Schütteln der Lösung in Alkohol mit Thiophenol (L.). Wird durch konz. Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Thiophenol und Quecksilber(II)-chlorid gespalten (L.). — Äthylquecksilberthiophenolat $C_8H_{10}SHg = C_6H_5 \cdot S \cdot Hg \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumthiophenolat und Äthylquecksilberchlorid in siedendem absolutem Alkohol (SACHS, *A.* **433**, 157). Unangenehm riechende Nadeln (aus Alkohol). F: 61°. Löslich in Benzol, Alkohol und heißem Aceton, schwer löslich bis unlöslich in Chloroform, Essigester, Ligroin und Wasser.

Zinn(IV)-thiophenolat $(C_6H_5 \cdot S)_4Sn$. *B.* Beim Erwärmen von Diphenyldisulfid mit Zinn und konz. Salzsäure auf 65—70° in Kohlendioxyd-Atmosphäre (WUYTS, VANGINDERTAELEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 328; *C.* **1922** I, 740). Hellgelbe Krystalle. F: 67,5°. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Butylalkohol. — Bleithiophenolat $Pb(S \cdot C_6H_5)_2$. Vgl. dazu BORGSTROM, ELLIS, REID, *Am. Soc.* **51**, 3649. — $(NO)_2FeS \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. CAMBI, SZEGÖ, *G.* **57**, 536; C., *G.* **59**, 56. Absorptionsspektrum: C., SZ., *G.* **57**, 543.

Funktionelle Derivate des Thiophenols.

Methylphenylsulfid, Thioanisol $C_7H_8S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_3$ (H 297; E I 143). *B.* Aus Thiophenol und Dimethylsulfat in 30%iger Natronlauge, zum Schluß auf dem Wasserbad (VAN HOVE, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 548; *C.* **1927** I, 1821; **1928** I, 491; BRAND, VOGT, *J. pr.* [2] **107**, 387). Neben überwiegenden Mengen Dimethylphenylsulfoniumtrijodid (s. u.) bei längerem Erhitzen von Diphenyldisulfid mit 4 Mol Methyljodid auf 100° (STEINKOPF, MÜLLER, *B.* **56**, 1930). Zur Bildung nach OBERMEYER, *B.* **20**, 2926 vgl. ST., M. — Kp_{770}: 189,8—190,2° (VAN HOVE, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 548). D_4^{20}: 1,0576 (BR., KRANZ, *J. pr.* [2] **115**, 161). n_α^{20}: 1,5804; n_D^{20}: 1,5869; n_β^{20}: 1,6038 (BR., KR.).

Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure oder konz. Salpetersäure in der Kälte Methylphenylsulfoxyd (VAN HOVE, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 556; *C.* **1927** I, 1821; **1928** I, 491). Bei Einw. von 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff erhält man ca. 95% 4-Brom-thioanisol und ca. 5% 2-Brom-thioanisol (VAN HOVE, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 548); beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfiddibromid (VAN HOVE, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 93; *C.* **1927** II, 51; **1928** I, 2710). Gibt beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure ca. 90% Thioanisol-sulfonsäure-(4) und ca. 10% Thioanisol-sulfonsäure-(2) (VAN HOVE, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 556). Bei allmählicher Zugabe von etwas weniger als 0,5 Mol Benzotrichlorid zu einem Gemisch von Methylphenylsulfid und entwässertem Zinkchlorid, Erwärmen der Reaktionsmischung auf dem Wasserbad und nachfolgenden Kochen der Reaktionsprodukte mit Sodalösung entsteht 4.4'-Bis-methylmercapto-triphenylcarbinol; gibt man das Methylphenylsulfid allmählich zu einem Gemisch von Benzotrichlorid und Zinkchlorid, so erhält man auch 4-Methylmercapto-benzophenon, das bei Verwendung äquimolekularer Mengen Benzotrichlorid und Methylphenylsulfid als Hauptprodukt entsteht (BRAND, VOGT, *J. pr.* [2] **107**, 384, 388, 389). Liefert mit Benzophenonchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad 4-Methylmercapto-triphenylcarbinol (BR., V., *J. pr.* [2] **107**, 387). Beim Behandeln mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 35° entsteht 4.4'-Bis-methylmercapto-benzophenon (SCHÖNBERG, *A.* **436**, 217).

Methylphenylsulfoxyd $C_7H_8OS = C_6H_5 \cdot SO \cdot CH_3$ (E I 143). *B.* Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure oder konz. Salpetersäure auf Methylphenylsulfid in der Kälte (VAN HOVE, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 556; *C.* **1927** I, 1821; **1928** I, 491). — Kp: 263,5—264°.

Methylphenylsulfon $C_7H_8O_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ (H 297; E I 143). *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Benzolsulfinsäure (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1529). Beim Erhitzen von 3-Phenylsulfon-cumarin oder ähnlichen Verbindungen mit 40%iger Kalilauge auf 295—300° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] **103**, 174; TR., DUNKEL, *J. pr.* [2] **104**, 315, 322). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 88° (HI., J.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: GIBSON, GRAHAM, REID, *Soc.* **123**, 879. — Gibt beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf 90° Methyl-[3-nitro-phenyl]-sulfon (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1250). Liefert mit Chlorsulfonsäure bei 110—120° 1-Methylsulfon-benzol-sulfochlorid-(3) (TW., SM.).

Dimethylphenylsulfoniumhydroxyd $C_8H_{12}OS = C_6H_5 \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$ (H 297). — **Trijodid** $C_8H_{11}S \cdot I_3$. *B.* Durch 30-stdg. Erhitzen von 1 Mol Diphenyldisulfid mit 4 Mol Methyljodid auf 100°, neben geringen Mengen Thioanisol (STEINKOPF, MÜLLER, *B.* **56**, 1930). Stahlblaue Krystalle (aus Essigester + Äther). F: 53,5°.

Äthylphenylsulfid, Thiophenetol $C_8H_{10}S = C_6H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$ (H 297; E I 143). *B.* Aus Natrium- oder Ammoniumthiophenolat und Äthylbromid in flüssigem Ammoniak (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 966). Beim Kochen von Thiophenol mit p-Toluolsulfonsäureäthylester in Natronlauge (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* **47**, 1450) oder mit Diäthylsulfat in Kalilauge (D: 1,27) (POLLAK, DEUTSCHER, KRAUSS, *M.* **48**, 106). Aus Anilin durch Diazotieren, Umsetzen mit Kaliumxanthogenat und Eindampfen der Lösung des Xanthogensäureesters (PO., D., KR., *M.* **48**, 105). Bei allmählichem Eintragen eines Gemisches aus Benzolsulfochlorid und Äther in eine eisgekühlte Lösung von überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser und Essigsäure, neben Äthylphenylsulfoxyd und Äthylphenylsulfon (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* **119**, 1193). Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf p-Toluolthiosulfonsäure-äthylester in siedendem Äther (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 858). — Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf 1 Tl. Thiophenetol entsteht Thiophenetol-sulfonsäure-(4); beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (ca. 20% SO_3) erhält man außerdem auch Thiophenetol-disulfonsäure-(2.4) (PO., D., KR.).

[β-Chlor-äthyl]-phenyl-sulfid $C_8H_9ClS = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Leiten von Äthylen in eine Lösung von Phenylschwefelchlorid (S. 295) in Tetrachlorkohlenstoff unter Feuchtigkeitsausschluß (LECHER, *B.* **58**, 414). Aus [β-Oxy-äthyl]-phenylsulfid durch Einw. von Thionylchlorid in Dimethylanilin (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1679) oder in Pyridin (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 3414). Durch Einw. von Äthylenchlorhydrin auf Natrium-

thiophenolat in Alkohol bei ca. 50° und nachfolgendes Einleiten von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (STEINKOPF, HEROLD, STÖHR, *B.* **53**, 1012). — Flüssigkeit. Kp_4: 100° bis 101° (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 3414); Kp_{12}: 117° (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1679); Kp_{13}: 122° (L.); Kp_{38}: 144,5°; Kp: 245° (ST., H., ST.). $D_{4\,Vak.}^{20}$: 1,1799 (BENNETT, HEATHCOAT, MOSSES, *Soc.* **1929**, 2569); D_4^{20}: 1,1808 (K., R.). n_D^{20}: 1,5838 (K., R.); n_α^{20}: 1,5781; n_D^{20}: 1,5837; n_β^{20}: 1,5984 (BENNETT, HEA., M.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Alkohol bei 75° und durch alkoh. Natronlauge bei 42° und 55°: BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1681, 1682; der Reaktion mit Kaliumjodid in Aceton bei 55°: BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1684; bei 50° und 60°: KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 3414. — Riecht stechend und zieht auf der Haut Blasen (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1679; LECHER, *B.* **58**, 414 Anm.).

[β-Brom-äthyl]-phenyl-sulfid $C_8H_9BrS = C_6H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Natriumphenolat und überschüssigem Äthylenbromid in siedendem Alkohol (BAYER & Co., D.R.P. 406151; *C.* **1925** I, 1533; *Frdl.* **14**, 1284). — Kp_{13}: 132—136°.

Äthylphenylsulfoxyd $C_8H_{10}OS = C_6H_5\cdot SO\cdot C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen eines Gemisches aus Benzolsulfonsäure-chlorid und Äther in eine eisgekühlte Lösung von überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser und Essigsäure, neben Äthylphenylsulfid und Äthylphenylsulfon (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* **119**, 1193). — Kp_{13}: 146°.

Äthylphenylsulfon $C_8H_{10}O_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_2H_5$ (H 297; E I 143). *B.* In geringer Menge neben Äthylphenylsulfid und Äthylphenylsulfoxyd aus Benzolsulfonsäure-chlorid und Äthylmagnesiumbromid in Äther (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* **119**, 1193). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther auf Äthansulfonsäure-methylester oder -phenylester (GILMAN, ROBINSON, *Bl.* [4] **45**, 639). — F: 42° (H., CL.).

Propylphenylsulfid $C_9H_{12}S = C_6H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 298). *B.* Aus Thiophenol und Propyljodid in flüssigem Ammoniak (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 967).

[γ-Chlor-propyl]-phenyl-sulfid $C_9H_{11}ClS = C_6H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf [γ-Oxy-propyl]-phenylsulfid in Dimethylanilin (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1680) oder in Pyridin (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 3414). — Kp_4: 116—117° (K., R.); Kp_{13}: 137° (B., B.); Kp_{15}: 142° (BENNETT, HEATHCOAT, MOSSES, *Soc.* **1929**, 2569). $D_{4\,Vak.}^{20}$: 1,1529 (B., H., M.); D_4^{20}: 1,1536 (K., R.). n_D^{20}: 1,5752 (K., R.); n_α^{20}: 1,5695; n_D^{20}: 1,5748; n_β^{20}: 1,5888 (B., H., M.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Alkohol bei 75°: B., B.; durch alkoh. Natronlauge bei 42° und 55°: B., B., *Soc.* **1927**, 1681. Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid in Aceton bei 55°: B., B., *Soc.* **1927**, 1684; bei 50° und 60°: K., R., *Am. Soc.* **51**, 3414.

[δ-Chlor-butyl]-phenyl-sulfid $C_{10}H_{13}ClS = C_6H_5\cdot S\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf [δ-Oxy-butyl]-phenyl-sulfid bei Gegenwart von Dimethylanilin in Chloroform (BENNETT, HEATHCOAT, MOSSES, *Soc.* **1929**, 2569). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 155°; Kp_{14}: 159°. $D_{4\,Vak.}^{20}$: 1,1269. n_α^{20}: 1,5632; n_D^{20}: 1,5683; n_β^{20}: 1,5819. — Liefert beim Erhitzen mit 50%igem wäßrigem Aceton im Rohr Phenyl-tetramethylen-sulfoniumhydroxyd $C_6H_5\cdot S(OH)<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. Nr. 2362). Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 70°, 80° und 90°: B., H., M.

[ε-Chlor-n-amyl]-phenyl-sulfid $C_{11}H_{15}ClS = C_6H_5\cdot S\cdot [CH_2]_4\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf [ε-Oxy-n-amyl]-phenyl-sulfid bei Gegenwart von Dimethylanilin in Chloroform (BENNETT, HEATHCOAT, MOSSES, *Soc.* **1929**, 2569). — Tiefgelbes Öl. Kp_1: 140°; Kp_{14}: 174° (Zers.). $D_{4\,Vak.}^{20}$: 1,1065. n_α^{20}: 1,5555; n_D^{20}: 1,5604; n_β^{20}: 1,5733. — Liefert beim Erhitzen mit 50%igem wäßrigem Aceton im Rohr Phenyl-pentamethylen-sulfoniumhydroxyd $C_6H_5\cdot S(OH)<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$ (Syst. Nr. 2362). Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 80° und 90°: B., H., M.

Isoamylphenylsulfid $C_{11}H_{16}S = C_6H_5\cdot S\cdot C_5H_{11}$ [1]). *B.* In geringer Menge beim Zugeben von 1 Mol Isoamylrhodanid zu 3 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther, neben Benzophenonimid (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* **42**, 2372).

Vinylphenylsulfid $C_8H_8S = C_6H_5\cdot S\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Alkalilauge auf Methyl-[β-methylanilino-äthyl]-phenyl-sulfoniumjodid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **53**, 1407). — Flüssigkeit von gewürzigem, an Rettich erinnerndem Geruch. Kp: 200—201°. Flüchtig mit Wasserdampf. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

[1]) Diese Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von IPATJEW, PINES, FRIEDMAN (*Am. Soc.* **60** [1938], 2732) näher beschrieben.

Cyclohexylphenylsulfid $C_{12}H_{16}S = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Natriumthiophenolat und Bromcyclohexan (GILMAN, HECK, *Am. Soc.* **50**, 2229). — Kp_{11}: 145°. D_{20}^{20}: 1,0031. n_D^{20}: 1,5663.

Cyclohexylphenylsulfon $C_{12}H_{16}O_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Oxydation von Cyclohexylphenylsulfid (GILMAN, HECK, *Am. Soc.* **50**, 2229). — F: 73°.

Diphenylsulfid $C_{12}H_{10}S = (C_6H_5)_2S$ (H 299; E I 143). *B.* Aus Benzol und Schwefel in Gegenwart von Aluminiumchlorid (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **124**, 108) oder beim Erhitzen im Stahlautoklaven oder in einem Glasgefäß auf 350° (GLASS, REID, *Am. Soc.* **51**, 3429). Bei der Einw. von Benzolsulfensäuremethylester (GILMAN, ROBINSON, BEABER, *Am. Soc.* **48**, 2717; GI., RO., *Bl.* [4] **45**, 639) und von Phenylschwefelchlorid (LECHER, *B.* **58**, 414) auf Phenylmagnesiumbromid in Äther. Beim Erhitzen von 1 Mol Zinntetraphenyl mit 3 Atomen Schwefel im Rohr auf 170° (BOST, BORGSTROM, *Am. Soc.* **51**, 1924). Durch Zugabe von Benzoldiazoniumsulfat zu einer Lösung von Thiophenol in Natronlauge bei Gegenwart von Kupferpulver unterhalb 5° (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1534). Beim Erhitzen von Isothiobenzanilid-S-phenyläther $C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_5):N \cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 1611) oder Thiobenzoyl-diphenylamin auf 330—340° im Kohlendioxyd-Strom, neben anderen Produkten (CHAPMAN, *Soc.* **1926**, 2299).

Darstellung aus Benzol und Dischwefeldichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid: HARTMAN, SMITH, DICKEY, *Org. Synth.* **14** [1934], 36.

Kp_{12}: 148,5—149,5° (unkorr.) (LECHER, *B.* **58**, 414); Kp_{16}: 157—158° (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **124**, 108); Kp_{20}: 162° (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1534). Ultrarot-Absorptionsspektrum der unverdünnten Substanz zwischen 0,6 und 2,8 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 2116; zwischen 1 und 12 μ: BELL, *B.* **61**, 1918, 1922. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: GIBSON, GRAHAM, REID, *Soc.* **123**, 877. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs farblos und wird bei Luftausschluß langsam, bei Luftzutritt schnell violett (DILTHEY, Mitarb.). Geringe Mengen Diphenylsulfid verhindern die Autoxydation von Furfurol fast vollkommen (MOUREU, DUFRAISSE, LOTTE, *C. r.* **180**, 996). Über den Einfluß von Diphenylsulfid auf die Reaktionsfähigkeit von Jod in Schwefelkohlenstoff vgl. FEIGL, BONDI, *M.* **53/54**, 528.

Diphenylsulfid wird durch Chromessigsäure bei 60—80° (KNOLL, *J. pr.* [2] **113**, 45), durch Permanganat und durch 1 Mol Benzopersäure in Chloroform bei —10° (LEWIN, *J. pr.* [2] **119**, 213) zu Diphenylsulfoxyd, durch Permanganat (CHAPMAN, *Soc.* **1926**, 2299), durch Natriumhypochlorit-Lösung (WOOD, TRAVIS, *Am. Soc.* **50**, 1227) und durch überschüssige Benzopersäure in Chloroform (LE., *J. pr.* [2] **118**, 286; **119**, 214) zu Diphenylsulfon oxydiert. Abhängigkeit der Oxydation mit Hypochlorit von der Alkalität der Lösung: W., TR. Diphenylsulfid gibt beim Behandeln mit Natrium in flüssigem Ammoniak Benzol (KRAUS, WHITE, *Am. Soc.* **45**, 775). Liefert beim Erwärmen mit 70%iger Überchlorsäure und Eisessig auf 160—180° die Verbindung $2(C_6H_5)_2S + HClO_4 + H_2O$ (s. u.) (HINSBERG, *B.* **62**, 169; **69** [1936], 494). Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid erhält man Benzol und 4.4'-Dimercapto-diphenyl, beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid und Arsentrichlorid auf 175° bis 185° nur 4.4'-Dimercapto-diphenyl (TURNER, SHEPPARD, *Soc.* **127**, 547). Liefert mit Quecksilberacetat in siedendem Isoamylacetat 4-Acetoxymercuri-diphenylsulfid und andere Produkte (SACHS, OTT, *B.* **59**, 172). Beim Behandeln mit Natriumphenyl in Benzol sowie mit Natriumbenzyl in Toluol entsteht Diphenyldisulfid (FUCHS, *M.* **53/54**, 443). Bei der Einw. von ca. 1,5 Mol Acetylchlorid in Gegenwart von 1,5 Mol Aluminiumchlorid in kaltem Schwefelkohlenstoff entsteht 4-Acetyl-diphenylsulfid; verwendet man ca. 5 Mol Acetylchlorid und ca. 10 Mol Aluminiumchlorid, so entsteht 4.4'-Diacetyl-diphenylsulfid; reagiert analog mit Benzoylchlorid (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **124**, 108, 110, 113, 114).

$2(C_6H_5)_2S + HClO_4 + H_2O$. *B.* Aus Diphenylsulfid oder Isodiphenylsulfid (s. u.) und 70%iger Perchlorsäure in siedendem Eisessig (HINSBERG, *B.* **62**, 129) oder siedender Propionsäure (H., *B.* **69** [1936], 494). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbliche oder bräunliche Masse. Erweicht beim Erwärmen allmählich, wird bei 100° dickflüssig. Verpufft bei raschem Erhitzen auf hohe Temperaturen. Löslich in Alkohol und Chloroform; unlöslich in Wasser und Essigester. Löst sich in Essigester bei Einw. von etwas Überchlorsäure. Bei wiederholtem Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge erhält man neben anderen Produkten Isodiphenylsulfid (s. u.). — $2(C_6H_5)_2S + HI + H_2O$. Nicht rein erhalten. Schwach rötliche, amorphe Masse. Erweicht bei ca. 80° und ist bei 100° geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Essigester. Löst sich in Gegenwart von etwas konz. Jodwasserstoffsäure in Essigester (H., *B.* **62**, 130). — $4(C_6H_5)_2S + H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Gelbbraune Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (H., *B.* **62**, 131).

Isodiphenylsulfid, „Isophenylsulfid", „β-Phenylsulfid" $C_{12}H_{10}S$. *B.* Bei wiederholtem Erwärmen der Verbindung $2(C_6H_5)_2S + HClO_4 + H_2O$ (s. o.) mit methylalkoholischer Kalilauge (HINSBERG, *B.* **62**, 132; **69** [1936], 494). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp: ca. 325° (H., *B.* **69**, 494). — Wandelt sich beim Erwärmen mit Überchlorsäure

wieder in die Verbindung $2(C_6H_5)_2S + HClO_4 + H_2O$ um. Bei längerer Einw. von 30%igem Wasserstoffperoxyd entsteht neben geringen Mengen einer bei 225° schmelzenden, als „Isophenoxthinsulfon" bezeichneten Substanz „Isophenylsulfoxyd" $C_{12}H_{10}OS$ (gelbes, dickflüssiges Öl), das bei weiterer Einw. von Wasserstoffperoxyd in „Isophenylsulfon" (s. u.) übergeht.

„Isophenylsulfon" $C_{12}H_{10}O_2S$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Campher bestimmt (HINSBERG, *B.* **62**, 134). — *B.* Durch längere Einw. von überschüssiger 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung auf Isodiphenylsulfid, anfangs bei Zimmertemperatur, später auf dem Wasserbad (H., *B.* **62**, 133). — Krystalle mit 0,5 H_2O (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure), F: 81°; methanolhaltige(?) Prismen (aus Methanol), F: 83°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, kaum löslich in Petroläther. Gibt das Krystallwasser beim Trocknen über Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure nicht ab. Ist gegen Reduktionsmittel (z. B. Zink und Salzsäure in siedendem Eisessig) ebenso gegen heißes Acetanhydrid und wäßr. Permanganat-Lösung sehr beständig. Verdampft beim Erhitzen auf 120° merklich.

Diphenylsulfoxyd $C_{12}H_{10}OS = (C_6H_5)_2SO$ (H 300; E I 144). *B.* Durch Oxydation von Diphenylsulfid mit Chromessigsäure bei 60—80° (KNOLL, *J. pr.* [2] **113**, 45) oder mit der berechneten Menge Benzopersäure in Chloroform bei —10° (LEWIN, *J. pr.* [2] **119**, 213). Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Diphenylsulfit (GILMAN, ROBINSON, BEABER, *Am. Soc.* **48**, 2717). — Krystalle (aus Petroläther). F: 70—71,8° (L.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: GIBSON, GRAHAM, REID, *Soc.* **123**, 877. Katalytischer Einfluß auf die Bildung von Methylmagnesiumjodid aus Methyljodid und Magnesium: HEPWORTH, *Soc.* **119**, 1251.

Liefert beim Kochen mit Natriumamid in Toluol Dibenzothiophen (SCHÖNBERG, *B.* **56**, 2275); dieses bildet sich auch beim Behandeln mit Natriumbenzyl oder besser mit Natriumphenyl in Benzol und Erhitzen des Reaktionsgemisches im mit Stickstoff gefüllten Rohr auf 80—90° (FUCHS, *M.* **53/54**, 442). Das bei der Umsetzung mit Natriumbenzyl in Toluol entstehende rote Produkt gibt bei der Zersetzung mit Salzsäure Phenylbenzylsulfoxyd, bei der Behandlung mit Kohlendioxyd α-Phenylsulfin-phenylessigsäure und geringere Mengen 4-Benzyl-benzoesäure (FUCHS, *M.* **53/54**, 439, 440). Reaktion mit Natriumphenyl in Benzol bei Zimmertemperatur: F., *M.* **53/54**, 440. Geht bei 12-stdg. Erhitzen mit Methylmagnesiumjodid oder Phenylmagnesiumbromid in trocknem Toluol auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser nur teilweise in Diphenylsulfid über (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* **119**, 1196).

Diphenylsulfon $C_{12}H_{10}O_2S = (C_6H_5)_2SO_2$ (H 300; E I 144). *B.* Bei der Oxydation von Diphenylsulfid mit Natriumhypochlorit-Lösung (WOOD, TRAVIS, *Am. Soc.* **50**, 1227), mit Permanganat (CHAPMAN, *Soc.* **1926**, 2299) oder mit überschüssiger Benzopersäure in Chloroform (LEWIN, *J. pr.* [2] **119**, 214). Durch Oxydation von Diphenylsulfoxyd mit Kaliumpermanganat in Eisessig (BERT, *C. r.* **178**, 1828). Infolge der Bildung aus Benzol und Benzolsulfonsäure oder Schwefelsäure findet sich Diphenylsulfon gelegentlich in thiophenfreiem Handelsbenzol (PARISI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 122; *C.* **1925** II, 625). Zur Bildung aus Benzol und Benzolsulfonsäure bzw. aus Benzol und Schwefelsäure vgl. ferner GUYOT, *Chim. et Ind.* **2**, 883; *C.* **1920** I, 565; FOUQUE, LACROIX, *Bl.* [4] **33**, 180; H. MEYER, *A.* **433**, 338. Aus Benzolsulfofluorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 50—55° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 16). Entsteht in ca. 35%iger Ausbeute bei langsamem Zufügen von Phenylmagnesiumbromid-Lösung zu einer äther. Lösung von Benzolsulfochlorid unter Kühlung mit Kältemischung und Zersetzen des Reaktionsgemisches mit 10%iger Salzsäure (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3506); beim Eintragen von Benzolsulfochlorid in Phenylmagnesiumbromid-Lösung unter Eiskühlung und nachfolgenden Zersetzen mit verd. Essigsäure entstehen nur geringe Mengen Diphenylsulfon (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* **119**, 1193). Beim Erhitzen von Zinntetraphenyl mit Benzolsulfochlorid im Rohr auf 200° (BOST, BORGSTROM, *Am. Soc.* **51**, 1924).

F: 127° (KNOLL, *J. pr.* [2] **113**, 45; HINSBERG, *B.* **62**, 128), 128° (HEPWORTH, *Soc.* **119**, 1255; BERT, *C. r.* **178**, 1828; FOUQUE, LACROIX, *Bl.* [4] **33**, 180). D: zwischen 141,5° (1,157) und 183° (1,126): FREIMAN, SUGDEN, *Soc.* **1928**, 268. Oberflächenspannung bei 137,5°: 37,77, bei 157°: 35,97, bei 179,5°: 33,42 dyn/cm (FR., S.). Parachor: FR., S.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2121. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: GIBSON, GRAHAM, REID, *Soc.* **123**, 877. Kryoskopisches Verhalten von Gemischen mit Aluminiumbromid in Benzol: OLIVIER, *R.* **37**, 227.

Bei der Nitrierung von Diphenylsulfon entsteht 3.3'-Dinitro-diphenylsulfon (MARTINET, HAEHL, *C. r.* **173**, 775). Gibt bei der Einw. von Natriumbenzyl in Toluol nur Diphenyldisulfid (FUCHS, *M.* **53/54**, 443). Liefert beim Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf 150—160° je nach den Mengenverhältnissen Diphenylsulfon-sulfonsäure-(3) oder Diphenylsulfondisulfonsäure-(3.3') als Hauptprodukt (OTTO, *B.* **19** [1886], 2418); diese Säuren entstehen auch bei längerer Behandlung von Diphenylsulfon mit rauchender Schwefelsäure (24% SO_3) (ZEHENTER, FAUSER, *J. pr.* [2] **117**, 242 Anm. 2).

[β-Oxy-äthyl]-phenyl-sulfid, β-Phenylmercapto-äthylalkohol, Monothioäthylenglykol-S-phenyläther $C_8H_{10}OS = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Thiophenol und Äthylenchlorhydrin mit verd. Natronlauge (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 3413; BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1679). — Flüssigkeit von süßem Geruch. Kp_3: 115° bis 116° (K., R.). D_4^{20}: 1,1431; n_D^{20}: 1,5917 (K., R.). — Geht bei der Destillation im gewöhnlichen Vakuum anscheinend in Vinylphenylsulfid über (B., B.). Gibt bei der Einw. von Thionylchlorid in Dimethylanilin oder Pyridin [β-Chlor-äthyl]-phenyl-sulfid (B., B.; K., R.).

β'-Chlor-β-phenylmercapto-diäthyläther $C_{10}H_{13}OClS = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Kochen von β.β'-Dichlor-diäthyläther mit 1 Mol Natriumthiophenolat in Alkohol (CRETCHER, KOCH, PITTENGER, *Am. Soc.* **47**, 1174). — Kp_4: 158°. D_{15}^{15}: 1,1799.

β.β'-Bis-phenylmercapto-diäthyläther $C_{16}H_{18}OS_2 = (C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2O$. *B.* Beim Kochen von β.β'-Dichlor-diäthyläther mit überschüssigem Natriumthiophenolat in Alkohol (CRETCHER, KOCH, PITTENGER, *Am. Soc.* **47**, 1174). — Kp_{16}: 257—258°. D_{15}^{15}: 1,1561.

1.2-Bis-phenylmercapto-äthan, Äthylen-bis-phenylsulfid, Dithioäthylenglykol-diphenyläther $C_{14}H_{14}S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$ (H 301). *B.* Aus Natriumthiophenolat und Äthylenbromid in flüssigem Ammoniak (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 967) oder aus Kaliumthiophenolat und Äthylenbromid in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BELL, BENNETT, *Soc.* **1928**, 3190). Beim Kochen von Thiophenol mit Benzolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] in Natronlauge (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* **47**, 1451). — Tafeln (aus Alkohol). F: 69° (BELL, BENNETT). — Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd entstehen 2 stereoisomere Äthylen-bis-phenylsulfoxyde (s. u.) (BELL, BENNETT).

Bis-[β-phenylmercapto-äthyl]-sulfid, β.β'-Bis-phenylmercapto-diäthylsulfid $C_{16}H_{18}S_3 = (C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus β.β'-Dichlor-diäthylsulfid und alkoh. Natriumthiophenolat-Lösung auf dem Wasserbad (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **42**, 1220). — Blättchen (aus Alkohol). F: 57,5° (korr.). Unlöslich in Wasser. Löslichkeit in Alkohol: H., R. — Bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure entstehen geringe Mengen β.β'-Bis-phenylsulfin-diäthylsulfoxyd (s. u.). Liefert mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad oder mit Permanganat in verd. Salpetersäure β.β'-Bis-phenylsulfon-diäthylsulfon (s. u.).

β.β'-Bis-phenylmercapto-diäthylsulfoxyd $C_{16}H_{18}OS_3 = (C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO$. *B.* Aus β.β'-Dichlor-diäthylsulfoxyd und Natriumthiophenolat in Alkohol (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **42**, 1217, 1220). — Blättchen (aus Alkohol). F: 121,0° (korr.). Unlöslich in Wasser; 100 cm³ Alkohol lösen bei ca. 18° 1,0 g.

β.β'-Bis-phenylmercapto-diäthylsulfon $C_{16}H_{18}O_2S_3 = (C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Aus β.β'-Dichlor-diäthylsulfon und Natriumthiophenolat in Alkohol auf dem Wasserbad (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **42**, 1216, 1220). — Blättchen (aus Alkohol). F: 104,5° (korr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure β.β'-Bis-phenylsulfindiäthylsulfon (s. u.), mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad oder mit Permanganat in verd. Salpetersäure β.β'-Bis-phenylsulfon-diäthylsulfon.

1.2-Bis-phenylsulfin-äthan, Äthylen-bis-phenylsulfoxyd $C_{14}H_{14}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in 2 stereoisomeren Formen bei der Oxydation von Äthylen-bis-phenylsulfid in Eisessig mit der berechneten Menge 25%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Toluol (BELL, BENNETT, *Soc.* **1928**, 3190). — α-Form. Tafeln (aus Alkohol). F: 166° (Zers.). Unlöslich in Wasser; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — β-Form. Nadeln (aus Alkohol). F: 123° (Zers.). Unlöslich in Wasser; leichter löslich in organischen Lösungsmitteln als die α-Form. — Beide Formen geben bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoh. Salzsäure Äthylen-bis-phenylsulfid zurück.

β.β'-Bis-phenylsulfin-diäthylsulfoxyd $C_{16}H_{18}O_3S_3 = (C_6H_5 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO$. *B.* In geringer Menge bei der Oxydation von Bis-[β-phenylmercapto-äthyl]-sulfid mit konz. Salpetersäure (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **42**, 1220). — Krystalle (aus Alkohol). F: 161° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

β.β'-Bis-phenylsulfin-diäthylsulfon $C_{16}H_{18}O_4S_3 = (C_6H_5 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf β.β'-Bis-phenylmercapto-diäthylsulfon (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **42**, 1221). — Tafeln (aus Salpetersäure). F: 164°. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol.

1.2-Bis-phenylsulfon-äthan, Äthylen-bis-phenylsulfon $C_{14}H_{14}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (H 302). *B.* Bei der Oxydation von 1.2-Bis-phenylmercapto-äthan mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* **47**, 1451). Durch Umsetzung von Benzolsulfinsäurechlorid mit β-Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (G., PICKENS, *Am. Soc.* **47**, 250).

β.β'-Bis-phenylsulfon-diäthylsulfon $C_{16}H_{18}O_6S_3 = (C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Aus β.β'-Bis-phenylmercapto-diäthylsulfid oder -diäthylsulfon durch Einw. von Chromschwefel-

säure auf dem Wasserbad oder von Permanganat in verd. Salpetersäure (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **42**, 1221). — Nadeln (aus Salpetersäure). F: 235° (korr.). Unlöslich in Alkohol und Wasser.

[γ-Oxy-propyl]-phenyl-sulfid, γ-Phenylmercapto-propylalkohol $C_9H_{12}OS$ = $C_6H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Thiophenol mit Trimethylenchlorhydrin in 10%iger Natronlauge (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 3413; vgl. BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1679). — Flüssigkeit. Kp_2: 134—135° (K., R.). D_4^{20}: 1,1178. n_D^{20}: 1,5813 (K., R.). — Gibt bei Einw. von Thionylchlorid in Dimethylanilin oder Pyridin [γ-Chlor-propyl]-phenyl-sulfid (B., B.; K., R.).

[δ-Oxy-butyl]-phenyl-sulfid, δ-Phenylmercapto-butylalkohol $C_{10}H_{14}OS$ = $C_6H_5\cdot S\cdot [CH_2]_4\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von [δ-Chlor-butyl]-acetat mit Thiophenol in alkoh. Kalilauge (BENNETT, HEATHCOAT, *Soc.* **1929**, 273). — Nadeln (aus Petroläther). F: 24°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Phenylurethan $C_{17}H_{19}O_2NS$. F: 68,5°.

[ε-Oxy-n-amyl]-phenyl-sulfid, ε-Phenylmercapto-n-amylalkohol $C_{11}H_{16}OS$ = $C_6H_5\cdot S\cdot [CH_2]_5\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von [ε-Chlor-n-amyl]-acetat mit Thiophenol in alkoh. Kalilauge (BENNETT, HEATHCOAT, *Soc.* **1929**, 274). — Nadeln (aus Petroläther). F: 31,5°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Phenylurethan $C_{18}H_{21}O_2NS$. F: 59°.

Nitromethyl-phenyl-sulfon, Phenylsulfonnitromethan $C_7H_7O_4NS$ = $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Man erhitzt Chlornitromethan und benzolsulfinsaures Natrium 24 Stdn. mit wenig Alkohol im Rohr (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 143). — Im allgemeinen wurden klebrige Krystalle vom Schmelzpunkt 69—72°, einmal auch Krystalle (aus Chloroform) vom Schmelzpunkt 151° beobachtet. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen.

[α-Oxy-äthyl]-phenyl-sulfon, α-Phenylsulfon-äthylalkohol $C_8H_{10}O_3S$ = $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfinsäure und Acetaldehyd in siedendem Äther unter Stickstoff (BAZLEN, *B.* **60**, 1479). — Nadeln. F: 52°. — Entfärbt alkoh. Jodlösung nicht. Wird durch Wasser und Anilin zersetzt.

Phenylacetonylsulfon, Phenylsulfonaceton $C_9H_{10}O_3S$ = $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (H 307; E I 145). Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd in Gegenwart einiger Tropfen Natronlauge in siedendem Alkohol 3-Phenylsulfon-chinaldin (TRÖGER, MENZEL, *J. pr.* [2] **103**, 204); reagiert analog mit 2-Amino-3-methoxy-benzaldehyd (TR., PAPE, *J. pr.* [2] **114**, 202).

α'-Brom-α-phenylsulfon-aceton $C_9H_9O_3BrS$ = $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2Br$ (H 307). Liefert mit p-chlorbenzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad α-Phenylsulfon-α'-[4-chlor-phenylsulfon]-aceton (TRÖGER, v. SEELEN, *J. pr.* [2] **105**, 219).

α.α'-Bis-phenylsulfon-aceton $C_{15}H_{14}O_5S_2$ = $C_6H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (H 308). Beim Erhitzen mit 2-Amino-benzaldehyd im Rohr auf 160° entsteht 3.ω-Bis-phenylsulfon-chinaldin (TRÖGER, v. SEELEN, *J. pr.* [2] **105**, 211).

Phenylacetylsulfid, Thioessigsäure-S-phenylester C_8H_8OS = $C_6H_5\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$ (H 310). *B.* Bei der Einw. von Bleiacetat auf Thiophenol in Alkohol (RALSTON, WILKINSON, *Am. Soc.* **50**, 2162). — Kp_8: 110—111° (R., W.). — Liefert beim Kochen mit wäßr. Quecksilberacetat-Lösung Quecksilber-dithiophenolat, mit alkoh. Quecksilberacetat-Lösung in Gegenwart von wenig Essigsäure Phenylmercapto-quecksilberchlorid (SACHS, OTT, *B.* **59**, 174, 175). Gibt beim Eintragen in Chlorsulfonsäure unter Kühlung Diphenyldisulfid-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid (GEBAUER-FÜLNEGG, v. MEISSNER, *M.* **50**, 59).

Rhodanbenzol, Phenylrhodanid C_7H_5NS = $C_6H_5\cdot S\cdot CN$ (H 312; E I 146). *B.* Aus Triphenylwismutdichlorid und Bleirhodanid beim Erhitzen auf 85° oder beim Kochen mit Alkohol (CHALLENGER, WILKINSON, *Soc.* **121**, 93, 98). Neben anderen Produkten beim Schütteln von Triphenylwismut mit Rhodan in Äther (CH., W.).

H 312, Z. 27 v. o. nach „und fügt dann" schalte ein „nach Zusatz einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 35 g Kaliumrhodanid allmählich".

Gibt bei der Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure bei 5—10° 4-Nitro-phenylrhodanid und geringere Mengen 2-Nitro-phenylrhodanid (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1378; CH., HIGGINBOTTOM, HUNTINGTON, *Soc.* **1930**, 33). Vereinigt sich mit Resorcin in äther. Salzsäure in Gegenwart von Zinkchlorid unter Eiskühlung zu 2.4-Dioxy-benzimino-thiophenyläther-hydrochlorid; reagiert analog mit Orcin (BORSCHE, NIEMANN, *B.* **62**, 1744).

Chlordithioameisensäure-phenylester, „Phenyldithiokohlensäure-chlorid" $C_7H_5ClS_2$ = $C_6H_5\cdot S\cdot CSCl$ (H 313). Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol Dimethylanilin auf 100° Krystallviolett und Trithiokohlensäure-diphenylester (RIVIER, RICHARD, *Helv.* **8**, 499).

Trithiokohlensäure-diphenylester, Diphenyltrithiocarbonat $C_{13}H_{10}S_3 = (C_6H_5 \cdot S)_2CS$ (H 313). *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 2 Mol Thiophenol in wäßr. Natronlauge mit 1 Mol Thiophosgen (AUTENRIETH, HEFNER, *B.* **58**, 2154). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Phenylmercapto-essigsäure, S-Phenyl-thioglykolsäure $C_8H_8O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 313; E I 146). F: 63—64° (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 299). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $3,0 \times 10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit).

Phenylsulfin-essigsäure, Phenylsulfoxydessigsäure, Phenylthionylglykolsäure $C_8H_8O_3S = C_6H_5 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 314; E I 147). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $2,15 \times 10^{-3}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 304).

Phenylsulfon-essigsäure $C_8H_8O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 316; E I 147). Durch Einw. von Salpeter-Schwefelsäure bei 90° erhält man [3-Nitro-phenylsulfon]-essigsäure (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1250). Gibt mit 2 oder mehr Mol diazotiertem o-Toluidin in alkoholisch-alkalischer Lösung C-Phenylsulfon-N.N′-di-o-tolyl-formazan $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. Nr. 2094); bei einigen Versuchen wurde statt dessen eine Verbindung $C_{14}H_{14}O_2N_2S$ (braune Blättchen; F: 188°) erhalten; reagiert mit diazotiertem o-Anisidin unter Bildung des entsprechenden Formazans (TRÖGER, BERNDT, *J. pr.* [2] **102**, 32). Reaktion mit weiteren aromatischen Diazoniumsalzen: TR., B.

Äthylester $C_{10}H_{12}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 147). Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd im Rohr bei 170° 2-Oxy-3-phenylsulfon-chinolin (TRÖGER, KÖPPEN-KASTROP, *J. pr.* [2] **104**, 346). Reagiert mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid in trocknem Anisol unter Bildung von 1 Mol Methan (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* **119**, 1198).

C-Phenylsulfon-acetamid $C_8H_9O_3NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 315). Beim Erhitzen mit 2-Amino-benzaldehyd im Rohr auf 150—160° entsteht 2-Oxy-3-phenylsulfon-chinolin (TRÖGER, KÖPPEN-KASTROP, *J. pr.* [2] **104**, 347). Liefert mit diazotiertem o-Toluidin in alkoholisch-alkalischer Lösung eine Verbindung $C_{15}H_{15}O_3N_3S$ (rote Nadeln aus Alkohol; F: 190°) (TR., BERNDT, *J. pr.* [2] **102**, 30).

Phenylsulfon-acetonitril, Cyanmethyl-phenyl-sulfon $C_8H_7O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 316; E I 147). Liefert mit 2-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von wenig Pyridin in Alkohol 2-Nitro-α-phenylsulfon-zimtsäurenitril (TRÖGER, KÖPPEN-KASTROP, *J. pr.* [2] **104**, 340). Erwärmt man Phenylsulfon-acetonitril mit 2-Amino-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von wenig Natronlauge auf dem Wasserbad, so bildet sich 2-Amino-3-phenylsulfon-chinolin (TR., K.-K.); reagiert analog mit 2-Amino-3-methoxy-benzaldehyd (TR., FROMM, *J. pr.* [2] **111**, 236). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol das Phenylhydrazon des Phenylsulfon-formylcyanids (Syst. Nr. 2021) (TRÖGER, BERNDT, *J. pr.* [2] **102**, 5).

β-Phenylmercapto-propionsäure, S-Phenyl-thiohydracrylsäure $C_9H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Thiophenol mit β-Chlor-propionsäure (ARNDT, *B.* **56**, 1277) oder β-Brom-propionsäure (KROLLPFEIFFER, SCHULTZE, *B.* **56**, 1821) in Natronlauge. — Blättchen (aus Ligroin). F: 58° (A.), 59° (K., SCH.). Kp_{10}: 184° (K., SCH.). — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 4-Oxo-thiochroman (A.; K., SCH.).

β-Phenylmercapto-buttersäure $C_{10}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben Crotonsäure bei der Einw. von β-Chlor-buttersäure auf Thiophenol in Natronlauge, anfangs unter Eiskühlung, zum Schluß auf dem Wasserbad (KROLLPFEIFFER, Mitarb., *B.* **58**, 1663). — Dickflüssiges Öl. Kp_{10}: 185°. — Liefert beim Aufbewahren in konz. Schwefelsäure 4-Oxo-2-methyl-thiochroman.

Bis-phenylmercapto-essigsäure $C_{14}H_{12}O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot S)_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus dichloressigsaurem Natrium und 2 Mol Natriumthiophenolat in siedendem Alkohol (SCHEIBLER, BAUMANN, *B.* **62**, 2064). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 104°. — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure in der Kälte grün, beim Erwärmen dunkelblau.

[β-Methylamino-äthyl]-phenyl-sulfid, Methyl-[β-phenylmercapto-äthyl]-amin, 2-Phenylmercapto-1-methylamino-äthan $C_9H_{13}NS = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-phenyl-sulfid und Methylamin in Alkohol im Rohr bei 90—100° (BAYER & Co., D.R.P. 406151; *C.* **1925** I, 1533; *Frdl.* **14**, 1284). — Kp_{15}: 136—138°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Aceton). F: 105°.

[β-Diäthylamino-äthyl]-phenyl-sulfid, Diäthyl-[β-phenylmercapto-äthyl]-amin, 2-Phenylmercapto-1-diäthylamino-äthan $C_{12}H_{19}NS = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumthiophenolat und Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin in heißem Alkohol (BAYER & Co., D.R.P. 406151; *C.* **1925** I, 1533; *Frdl.* **14**, 1285). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 144—148°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Aceton). F: 105—106°.

Opt.-akt. β-Phenylmercapto-α-acetamino-propionsäure, Phenylmercaptursäure $C_{11}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (H 323). Verhalten bei der Verfütterung an Schweine: SHIPLE, MULDOON, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **60**. 66. [HACKENTHAL]

Benzolsulfensäure-methylester $C_7H_8OS = C_6H_5 \cdot S \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von Phenylschwefelchlorid in Natriummethylat-Lösung unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (LECHER, *B.* **58**, 413). — Flüssigkeit. Kp_4: 88—89° (korr.) (L.). Riecht ähnlich wie Thiophenol (L.). — Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther Diphenylsulfid, Methanol und geringe Mengen Diphenylsulfoxyd (GILMAN, ROBINSON, *Bl.* [4] **45**, 639; G., R., BEABER, *Am. Soc.* **48**, 2717).

Äthylphenyldisulfid $C_8H_{10}S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$ (H 323). *B.* Aus Äthylschwefelrhodanid (E II **3**, 125) und Thiophenol in Äther bei 0° (LECHER, WITTWER, *B.* **55**, 1479). — Kp_{14}: 123° (korr.); $D_4^{22,5}$: 1,1119 (L., W.). — Wird durch alkal. Natriumarsenit-Lösung zu Thiophenol und Äthylmercaptan reduziert (GUTMANN, *B.* **56**, 2366; *Fr.* **66**, 235).

Diphenyldisulfid $C_{12}H_{10}S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5$ (H 323; E I 148). *B.* Beim Erhitzen von Benzol mit Schwefel in einem Stahlautoklaven oder in einem Glasgefäß auf 350°, neben anderen Produkten (GLASS, REID, *Am. Soc.* **51**, 3429). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Brombenzol mit Kupfer(I)-rhodanid in trocknem Pyridin auf 180° (ROSENMUND, HARMS, *B.* **53**, 2233). Beim Behandeln von Thiophenol mit Chlorpikrin in alkoh. Kalilauge (NEKRASSOW, MELNIKOW, *B.* **62**, 2093; Ж. **61**, 2052). Beim Schütteln von Thiophenol mit Rongalit (E II **1**, 642), Methanol und verd. Essigsäure unter Luftausschluß (BINZ, RÄTH, WALTER, *B.* **57**, 1400). Neben anderen Produkten bei der Einw. von 2-Nitro-phenylschwefelchlorid in Benzol auf Natriumthiophenolat in absol. Alkohol und bei der Einw. von 2-Nitro-diphenyldisulfid auf Kaliumthiophenolat in wäßr. Alkohol (LECHER, *B.* **58**, 592, 593). Bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf Quecksilber(II)-thiophenolat (RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1312; vgl. L., SIEFKEN, *B.* **59**, 1317). Beim Erhitzen von Phenylmercaptoquecksilberchlorid (S. 286) auf 200° (L., *B.* **53**, 575, 576). In geringer Menge beim Erhitzen von Phenyltritylsulfid auf 220° im Hochvakuum (SCHÖNBERG, *B.* **62**, 2562). Beim Erhitzen von Benzophenon-diphenylmercaptol auf 200—225° im Hochvakuum (SCH., Mitarb., *B.* **62**, 2558). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2-Nitro-diphenyldisulfid mit Quecksilber und thiophenfreiem Benzol auf ca. 200° im Rohr (LECHER, *B.* **53**, 589). Entsteht aus Diphenyltrisulfid und aus Diphenyltetrasulfid bei der Destillation im Hochvakuum und beim Schütteln der Benzol-Lösungen mit Quecksilber (L., *B.* **58**, 421, 422). Bildet sich aus Phenylschwefelchlorid beim Behandeln mit Zinkstaub in absol. Äther (L., HOLSCHNEIDER, *B.* **57**, 758) sowie neben anderen Produkten bei der Einw. von verd. Natronlauge, von Natriummethylat-Lösung oder von Phenol in siedendem Äther (L., *B.* **58**, 413). Beim Eindampfen einer aus Thiophenol und Brom in kaltem Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Lösung von Phenylschwefelbromid (L., *B.* **58**, 412, 413). Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von Benzolsulfonsäure-diäthylamid in kaltem Tetrachlorkohlenstoff (L., *B.* **58**, 412). Bei der Einw. von überschüssigem Phosphortrichlorid auf benzolsulfinsaures Natrium in siedendem Äther (KNOEVENAGEL, RÖMER, *B.* **56**, 215). Bei der Umsetzung von Benzolsulfinsäurechlorid mit β-Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol, neben Äthylen-bis-phenylsulfon (GILMAN, PICKENS, *Am. Soc.* **47**, 250). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Diphenylarsin auf Benzolsulfochlorid (STEINKOPF, SCHUBART, SCHMIDT, *B.* **61**, 680). Entsteht aus Benzolthiosulfonsäure-phenylester („Diphenyldisulfoxyd") beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid auf 150° im Rohr (KNOEVENAGEL, RÖMER, *B.* **56**, 215) und bei der Einw. von Thiophenol in alkoh. Lösung (PAULY, OTTO, *B.* **10** [1877], 2184; **11** [1878], 2071; SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181). Neben geringeren Mengen Diphenylsulfid beim Erhitzen von Zinntetraphenyl mit 5 Atom-Gew. Schwefel im Rohr auf 190° (BOST, BORGSTROM, *Am. Soc.* **51**, 1924). Aus 4-Methoxy-diphenylsulfid beim Erwärmen mit Bromwasserstoff-Eisessig unter Druck auf 60° oder beim Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure, neben anderen Produkten (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1530). Beim Erhitzen von in 1n-Kalilauge gelöster 4-Brom-benzoesäure mit Kaliumrhodanid, Kupfer(I)-rhodanid und Bariumperoxyd im Rohr auf 195—210°, neben anderen Produkten (ROSENMUND, HARMS, *B.* **53**, 2238).

Darst. Zur Darstellung kleinerer Mengen versetzt man eine wäßrig-alkoholische Lösung von Thiophenol mit wäßr. Ammoniak bis zur beginnenden Trübung und leitet Luft durch, bis kein Disulfid mehr ausfällt (STEINKOPF, MÜLLER, *B.* **56**, 1929).

F: 61,5° (STEINKOPF, SCHUBART, SCHMIDT, *B.* **61**, 680). Lichtabsorption in alkoh. Lösung: GIBSON, GRAHAM, REID, *Soc.* **123**, 877. Leicht löslich in Äther und Petroläther, sehr leicht in Benzol und Xylol (LECHER, *B.* **53**, 585).

Wird durch alkal. Natriumarsenit-Lösung zu Thiophenol reduziert (GUTMANN, *B.* **56**, 2366; *Fr.* **66**, 235). Gibt beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure auf 65—70° in Kohlen-

dioxyd-Atmosphäre Zinn(IV)-thiophenolat (WUYTS, VANGINDERTAELEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 328; *C.* **1922** I, 740). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Diphenyldisulfid in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur entstehen Phenylschwefelchlorid und kernchlorierte Produkte (LECHER, *B.* **58**, 411). Liefert beim Erhitzen mit Quecksilber(I)-chlorid und Benzol im Rohr auf ca. 200° Phenylmercaptoquecksilberchlorid (LECHER, *B.* **53**, 576). Gibt bei 30-stdg. Erhitzen mit 4 Mol Methyljodid Dimethylphenylsulfoniumtrijodid und Methylphenylsulfid (STEINKOPF, MÜLLER, *B.* **56**, 1930). Setzt sich mit Diphenyldiazomethan in siedendem Benzol in Kohlendioxyd-Atmosphäre im Dunkeln zu Benzophenondiphenylmercaptol um (SCHÖNBERG, SCHÜTZ, PETER, *B.* **62**, 441). — Löst sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (NEKRASSOW, MELNIKOW, *B.* **62**, 2093; *Ж.* **61**, 2052).

Diphenyldisulfoxyd $C_{12}H_{10}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_5$ (H 324; E I 148). Vgl. Benzolthiosulfonsäure-S-phenylester, Syst. Nr. 1520.

Diphenyldisulfon $C_{12}H_{10}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (H 325). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Benzolsulfochlorid mit 1,5 Mol Natriumjodid in wasserfreiem Aceton (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESENFELD, *M.* **47**, 191, 192). — F: 193° (Zers.) (G.-F., RIE.). Lichtabsorption in alkoh. Lösung: GIBSON, GRAHAM, REID, *Soc.* **123**, 877. — Zersetzt sich beim Erhitzen in siedendem Naphthalin (G.-F., RIE.).

Phenylcyandisulfid, Phenylschwefelrhodanid $C_7H_5NS_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus Thiophenol und Rhodan in eiskaltem Äther (LECHER, WITTWER, *B.* **55**, 1477). — Stechend riechendes gelbes Öl; wird aus Gasolin-Lösung beim Kühlen mit Aceton-Kohlendioxyd in Krystallen erhalten, die bei Zimmertemperatur wieder geschmolzen sind (L., W.). Nicht unzersetzt destillierbar (L., W.). — Wird durch alkal. Natriumarsenit-Lösung unter Bildung von Thiophenol und Natriumrhodanid reduziert (GUTMANN, *B.* **56**, 2367; *Fr.* **66**, 235). Beim Sättigen einer äther. Lösung mit Schwefelwasserstoff unter Kühlung mit Eis entsteht Diphenyltrisulfid (LECHER, *B.* **58**, 421). Gibt mit Diäthylamin in absol. Äther in der Kälte Benzolsulfensäurediäthylamid (L., HOLSCHNEIDER, *B.* **57**, 757).

Diphenyltrisulfid $C_{12}H_{10}S_3 = C_6H_5 \cdot S_3 \cdot C_6H_5$ (H 325; E I 148). *B.* Zur Bildung aus Thiophenol und Schwefeldichlorid vgl. LECHER, *B.* **58**, 420. Entsteht in weniger reiner Form bei der Einw. von 2 Mol Thiophenol auf 1 Mol Sulfoxylsäure-bis-diäthylamid (E II **4**, 954) bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in absol. Äther (L.) und beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in äther. Lösungen von Phenylschwefelrhodanid oder Phenylschwefelchlorid unter Kühlung mit Eis (L.). — Hellgelbes, schwach riechendes Öl; scheidet sich aus Äther bei Kühlung mit Aceton-Kohlendioxyd-Gemisch in farblosen Krystallen aus, die unscharf bei —5° schmelzen. Mischbar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Läßt sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren; bei 186—190° und 1 mm Druck destilliert hauptsächlich Diphenyldisulfid ab; dieses entsteht auch bei längerem Schütteln einer Lösung in Benzol mit Quecksilber.

Diphenyltetrasulfid $C_{12}H_{10}S_4 = C_6H_5 \cdot S_4 \cdot C_6H_5$ (H 325). *B.* Durch Einw. von Dischwefeldichlorid auf Thiophenol in absol. Äther unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (LECHER, *B.* **58**, 422). Aus Kaliumthiophenolat in Alkohol und Dischwefeldichlorid in Petroläther (CHAKRAVARTI, *Soc.* **123**, 966). — Farblose bis gelbliche Krystalle (aus Äther beim Verdunsten). Schmilzt bei 34—35° zu einer grüngelben Flüssigkeit (L.). Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; die Lösung in Xylol ist bei Zimmertemperatur schwach gelbgrün, bei 140° intensiv gelb (L.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Benzol allmählich (L.). Beim Erhitzen im Hochvakuum auf 170—190° entsteht hauptsächlich Diphenyldisulfid; dieses bildet sich auch beim Schütteln der Lösung in Benzol mit Quecksilber (L.).

Phenylthiohypochlorit, Phenylschwefelchlorid, Benzolsulfensäurechlorid $C_6H_5ClS = C_6H_5 \cdot SCl$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf Thiophenol oder Diphenyldisulfid in Tetrachlorkohlenstoff (LECHER, HOLSCHNEIDER, *B.* **57**, 757; D.R.P. 423232; *C.* **1926** I, 1716; *Frdl.* **15**, 271; L., *B.* **58**, 409, 411) oder in Schwefelkohlenstoff (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1532) unter Kühlung. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine kalte ätherische Lösung von Benzolsulfensäurediäthylamid (L., Ho., *B.* **57**, 757). — Rote Flüssigkeit. Raucht an der Luft; der Geruch erinnert an Schwefeldichlorid und an Thiophenol (L., Ho.). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck; Kp_9: 73—75° (korr.); $Kp_{2,5}$: 51—54° (korr.) (L., Ho.); Kp_3: 58—60° (korr.) (L., *B.* **58**, 412), 60—61° (Hi., J.). Lichtabsorption der unverdünnten Substanz: L., Ho., *B.* **57**, 756.

Zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich unter Chlorwasserstoff-Abspaltung (LECHER, *B.* **58**, 409, 410 Anm. 4). Beim Behandeln der äther. Lösung mit Zinkstaub bildet sich unter starker Wärmeentwicklung Diphenyldisulfid (L., HOLSCHNEIDER, *B.* **57**, 758). Beim Sättigen einer äther. Lösung mit Schwefelwasserstoff unter Kühlung erhält man Diphenyltrisulfid (L., *B.* **58**, 421). Gibt beim Schütteln mit kalter verdünnter Natronlauge Diphenyldisulfid und Benzolsulfinsäure (L., *B.* **58**, 413). Gibt mit Ammoniak in kaltem absolutem Äther

unter vorübergehender Violettfärbung geringe Mengen Benzolsulfensäureimid (s. u.) (L., *B.* 58, 416). Addiert Äthylen in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung unter Bildung von [β-Chloräthyl]-phenyl-sulfid (L., *B.* 58, 414). Liefert mit Natriummethylat-Lösung in der Kälte Benzolsulfensäuremethylester (S. 294) und Diphenyldisulfid (L., *B.* 58, 413). Gibt beim Kochen mit Phenol in Äther Diphenyldisulfid und geringere Mengen 4-Oxy-diphenylsulfid (L., *B.* 58, 413). Setzt sich mit 1 Mol Thio-β-naphthol in Äther zu Phenyl-β-naphthyldisulfid um (LECHER, HOLSCHNEIDER, *B.* 57, 758). Liefert mit benzolsulfinsaurem Silber in kaltem Äther Benzolthiosulfonsäure-S-phenylester (Diphenyldisulfoxyd) und andere Produkte (L., *B.* 58, 413, 414). Gibt mit Diäthylamin in kaltem Äther Benzolsulfensäurediäthylamid (L., Ho., *B.* 57, 757); reagiert analog mit Dimethylamin und mit Anilin (L., *B.* 58, 415). Bei der Einw. von Phenylschwefelchlorid auf Phenylmagnesiumbromid in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad, entsteht Diphenylsulfid (L., *B.* 58, 414); reagiert analog mit 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1532). Phenylschwefelchlorid kondensiert sich mit 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester in Äther zu 5-Phenylmercapto-2.4-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und reagiert analog mit 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(5)-äthylester und mit 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (H. FISCHER, STURM, FRIEDRICH, *A.* 461, 257, 268).

Phenylthiohypobromit, Phenylschwefelbromid $C_6H_5BrS = C_6H_5\cdot SBr$. Vgl. darüber LECHER, *B.* 58, 412.

Phenylthionitrit, Nitrosylphenylmercaptid $C_6H_5ONS = C_6H_5\cdot S\cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von Stickoxyd auf nicht näher beschriebenes Kobalt(II)-thiophenolat oder Nickel(II)-thiophenolat in der Kälte (MANCHOT, *A.* 470, 264). — Rotes Öl. Zersetzt sich schon etwas oberhalb 0° rasch.

Monothioorthokieselsäure-phenylester-trichlorid, Trichlorsiliciumthiophenolat $C_6H_5Cl_3SSi = C_6H_5\cdot S\cdot SiCl_3$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 4 Mol Thiophenol mit 1 Mol Siliciumtetrachlorid (JÖRG, STETTER, *J. pr.* [2] 117, 310). — Leicht bewegliche, zersetzliche Flüssigkeit von widerlichem Geruch. Kp_{12}: 110°. Raucht stark an der Luft.

N.N-Dimethyl-S-phenyl-thiohydroxylamin, Benzolsulfensäure-dimethylamid $C_8H_{11}NS = C_6H_5\cdot S\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylschwefelchlorid und Dimethylamin in absol. Äther unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (LECHER, *B.* 58, 415). — Kp_3: 63,5—64° (korr.).

N.N-Diäthyl-S-phenyl-thiohydroxylamin, Benzolsulfensäure-diäthylamid $C_{10}H_{15}NS = C_6H_5\cdot S\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Diäthylamin auf Phenylschwefelchlorid oder Phenylschwefelrhodanid in Äther unter Kühlung (LECHER, HOLSCHNEIDER, *B.* 57, 757) oder auf eine aus Thiophenol und Brom in Tetrachlorkohlenstoff erhaltene Lösung von Phenylschwefelbromid (L., *B.* 58, 412). — Flüssigkeit von eigenartig würzigem, an Diphenyldisulfid erinnerndem Geruch. $Kp_{3,5}$: 90° (korr.) (L., H.). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine eiskalte ätherische Lösung entstehen Phenylschwefelchlorid und Diäthylaminhydrochlorid (L., H.); bei der analogen Einw. von Bromwasserstoff entstehen Phenylschwefelbromid, das sich beim Eindampfen der Reaktions-Lösung unter vermindertem Druck unter Bildung von Diphenyldisulfid zersetzt, Diäthylaminhydrobromid und andere Produkte (LECHER, *B.* 58, 412). Reagiert nicht mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther; beim Erwärmen in Äther + Toluol auf 70° entstehen Diphenylsulfid und Diäthylamin (GILMAN, VERNON, *R.* 48, 746).

Benzolsulfensäure-imid $C_{12}H_{11}NS_2 = (C_6H_5\cdot S)_2NH$. *B.* In geringer Menge beim Eintragen einer äther. Lösung von Phenylschwefelchlorid in mit Ammoniak gesättigten Äther unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (LECHER, *B.* 58, 416). — Krystalle (aus Äther oder Toluol). Sintert bei 120°, schmilzt bei 126,5—128° (korr.) unter Ammoniak-Entwicklung zu einer violetten Flüssigkeit (L.). Leicht löslich in Pyridin, Chloroform, Essigester und Äther, schwerer in Benzol und Toluol, sehr schwer in Gasolin (L.). — Bei kurzem Schütteln 1%iger Lösungen von Benzolsulfensäure-imid in Äther oder Benzol mit Bleidioxyd und Kaliumcarbonat erhält man intensiv violette Lösungen von in Radikale $(C_6H_5\cdot S)_2N$ dissoziiertem Tetrakis-phenylmercapto-hydrazin; die Lösungen werden beim Verdünnen tiefer violett und hinterlassen beim Eindunsten bei tiefer Temperatur farblose Krystalle, die sich in indifferenten organischen Lösungsmitteln wieder mit violetter Farbe lösen (LECHER, KÖBERLE, STÖCKLIN, *B.* 58, 423). [OSTERTAG]

Substitutionsprodukte des Thiophenols.

[2-Chlor-phenylmercapto]-essigsäure, S-[2-Chlor-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_7O_2ClS = C_6H_4Cl\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 326). *B.* Aus 2-Chlor-thiophenol und chloressigsaurem Natrium (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] 114, 302). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $3,0\times10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (B., *J. pr.* [2] 114, 302; B., ROLLMANN, *B.* 62, 2695).

3.3'-Dichlor-diphenylsulfon $C_{12}H_8O_2Cl_2S = (C_6H_4Cl)_2SO_2$. *B.* Aus 3.3'-Diamino-diphenylsulfon nach SANDMEYER (GRANDMOUGIN, *C. r.* **174**, 393). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 108°. Kann unter 8 mm Druck unzersetzt destilliert werden.

[3-Chlor-phenylmercapto]-essigsäure, S-[3-Chlor-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_7O_2ClS = C_6H_4Cl\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 326). Liefert bei der Einw. von viel Fluorsulfonsäure bei 0° 4 (oder 6)-Chlor-3-oxy-thionaphthen (I. G. Farbenind., D. R. P. 464087; *C.* **1928** II, 1387; *Frdl.* **16**, 459).

4-Chlor-thiophenol, 4-Chlorphenylmercaptan $C_6H_5ClS = C_6H_4Cl\cdot SH$ (H 326; E I 149). Liefert beim Behandeln mit Chlor in eiskaltem Tetrachlorkohlenstoff 4-Chlor-phenylschwefelchlorid (GEBAUER-FÜLNEGG, *Am. Soc.* **49**, 2274). Beim Erhitzen mit Tetrachlorkohlenstoff und konz. Kalilauge im Rohr auf 100—110° entsteht 4.4'-Dichlor-diphenyl-disulfid-carbonsäure-(2) (?) (KRISHNA, SINGH, *J. indian chem. Soc.* **4**, 295; *C.* **1928** I, 502).

Methyl-[4-chlor-phenyl]-sulfid, 4-Chlor-thioanisol $C_7H_7ClS = C_6H_4Cl\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von 5-Chlor-2-methylmercapto-phenylmagnesiumbromid auf Benzophenon, Benzoesäureäthylester oder 5-Chlor-2-methylmercapto-benzoesäure-methylester (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 2, 13, 17, 18). — Öl. Kp: 170°. D^{25}: 1,2224. n_D^{25}: 1,6023. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Methyl-[4-chlor-phenyl]-sulfon $C_7H_7O_2ClS = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Methyl-[4-chlor-phenyl]-sulfid (MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 231). Durch Methylierung des Natriumsalzes der 4-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1) mit Dimethylsulfat (M., S.). — Nadeln. F: 96°.

4-Chlor-diphenylsulfon $C_{12}H_9O_2ClS = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (E I 149). Diese Konstitution kommt der H 330; E I 150 als x-Chlor-diphenylsulfon beschriebenen Verbindung zu (HAEHL, *C. r.* **177**, 194). — *B.* Aus Benzolsulfonsäure und Chlorbenzol-Dampf oder aus 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1) und Benzol-Dampf bei 160° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (H. MEYER, *A.* **433**, 337, 345). — Blätter oder Rhomben (aus Alkohol). F: 93° (H.). Leicht löslich in heißem Alkohol und in kaltem Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (H.).

4.4'-Dichlor-diphenylsulfon $C_{12}H_8O_2Cl_2S = (C_6H_4Cl)_2SO_2$ (H 327; E I 149). *B.* Durch Erhitzen von Chlorbenzol mit konz. Schwefelsäure (FOUQUE, LACROIX, *Bl.* [4] **33**, 183; H. MEYER, *A.* **433**, 342) oder von 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1) mit Chlorbenzol unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (M., *A.* **433**, 342). — F: 146° (F., L.; M.), 149° (DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1124).

[4-Chlor-phenylsulfon]-aceton $C_9H_9O_3ClS = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 149). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 83° (TRÖGER, MENZEL, *J. pr.* [2] **103**, 209; TR., v. SEELEN, *J. pr.* [2] **105**, 213). — Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser (TR., M., TR., v. S.). — Liefert beim Erhitzen mit 2-Amino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung (TR., M.) oder mit 3-Methoxy-2-amino-benzaldehyd in Gegenwart von wenig Natronlauge in Alkohol (TR., KESTENBACH, *J. pr.* [2] **114**, 226) 3-[4-Chlor-phenylsulfon]-chinaldin bzw. 8-Methoxy-3-[4-chlor-phenylsulfon]-chinaldin.

Phenylhydrazon $C_{15}H_{15}O_2N_2ClS$. F: 161° (TRÖGER, v. SEELEN, *J. pr.* [2] **105**, 214).

α'-Brom-α-[4-chlor-phenylsulfon]-aceton $C_9H_8O_3ClBrS = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus [4-Chlor-phenylsulfon]-aceton bei der Behandlung mit 2 Atomen Brom in Eisessig (TRÖGER, v. SEELEN, *J. pr.* [2] **105**, 214). — Krystalle (aus 30%iger Essigsäure). F: 142°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. — Liefert mit 4-chlor-benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad α.α'-Bis-[4-chlor-phenylsulfon]-aceton. Reagiert analog mit benzolsulfinsaurem Natrium, p-toluolsulfinsaurem Natrium und β-naphthalinsulfinsaurem Natrium.

α-Phenylsulfon-α'-[4-chlor-phenylsulfon]-aceton $C_{15}H_{13}O_5ClS_2 = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α'-Brom-α-[4-chlor-phenylsulfon]-aceton und benzolsulfinsaurem Natrium oder aus α'-Brom-α-phenylsulfon-aceton und 4-chlor-benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad (TRÖGER, v. SEELEN, *J. pr.* [2] **105**, 219). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 129—130°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd im Rohr bei 130—150° 3-[4-Chlor-phenylsulfon]-2-[phenylsulfon-methyl]-chinolin.

Semicarbazon $C_{16}H_{16}O_5N_3ClS = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Gelbliche Krystalle (aus Essigsäure). F: 231° (Zers.) (TRÖGER, v. SEELEN, *J. pr.* [2] **105**, 220).

α.α'-Bis-[4-chlor-phenylsulfon]-aceton $C_{15}H_{12}O_5Cl_2S_2 = (C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot CH_2)_2CO$. *B.* Aus α'-Brom-α-[4-chlor-phenylsulfon]-aceton bei der Behandlung mit 4-chlor-benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad (TRÖGER, v. SEELEN, *J. pr.* [2] **105**, 215). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in heißem

Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd im Rohr bei 165° 3-ω-Bis-[4-chlor-phenylsulfon]-chinaldin.

ms-[4-Chlor-phenylmercapto]-acetylaceton $C_{11}H_{11}O_2ClS = C_6H_4Cl\cdot S\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Acetylaceton und 4-Chlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[4-chlor-phenylester] (Syst. Nr. 1520) in Natriumäthylat-Lösung (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1726). — F: 70°.

4-Chlor-1-rhodan-benzol, 4-Chlor-phenylrhodanid $C_7H_4NClS = C_6H_4Cl\cdot S\cdot CN$ (H 328). *B.* Bei allmählicher Zugabe von diazotiertem 4-Chlor-anilin zu Kupfer(I)-rhodanid und Kaliumrhodanid in kaltem Wasser (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1380). — Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10° 4-Chlor-2-nitro-phenylrhodanid.

[4-Chlor-phenylmercapto]-essigsäure, S-[4-Chlor-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_7O_2ClS = C_6H_4Cl\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 328; E I 150). *B.* Aus 4-Chlor-thiophenol und chloressigsaurem Natrium (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 301). Beim Erwärmen von 4-Chlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[4-chlor-phenylester] mit Malonester in Natriumäthylat-Lösung und Verseifen des erhaltenen Esters (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1726). Aus S-[4-Chlor-2-amino-phenyl]-thioglykolsäure durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Behandeln der Diazo-Lösung mit Kupferpulver und alkoh. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 360425; *C.* **1923** II, 407; *Frdl.* **14**, 931). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $2,4\times10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (B., *J. pr.* [2] **114**, 302; B., ROLLMANN, *B.* **62**, 2695).

[4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_4ClS = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 328). Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd im Rohr bei 170° 2-Oxy-3-[4-chlor-phenylsulfon]-chinolin (TRÖGER, KÖPPEN-KASTROP, *J. pr.* [2] **104**, 365).

[4-Chlor-phenylsulfon]-acetonitril, Cyanmethyl-[4-chlor-phenyl]-sulfon $C_8H_6O_2NClS = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CN$ (H 328). Liefert mit 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von wenig Pyridin 2-Nitro-α-[4-chlor-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril (TRÖGER, KÖPPEN-KASTROP, *J. pr.* [2] **104**, 362). Gibt beim Erwärmen mit 2-Amino-benzaldehyd und etwas Natronlauge 2-Amino-3-[4-chlor-phenylsulfon]-chinolin (TR., K.-K.); reagiert analog mit 2-Amino-3-methoxy-benzaldehyd (TR., FROMM, *J. pr.* [2] **111**, 237).

β-[4-Chlor-phenylmercapto]-propionsäure, S-[4-Chlor-phenyl]-thiohydracrylsäure $C_9H_9O_2ClS = C_6H_4Cl\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-thiophenol mit β-Brom-propionsäure in alkal. Lösung (KROLLPFEIFFER, Mitarb., *B.* **58**, 1662). — Krystalle (aus Methanol oder Petroläther). F: 90—91°. — Liefert beim Aufbewahren mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure 6-Chlor-1-thio-chromanon-(4) (Syst. Nr. 2463).

β-[4-Chlor-phenylmercapto]-α-acetamino-propionsäure, 4-Chlor-phenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}O_3NClS = C_6H_4Cl\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (H 329). Bewirkt nach Verfütterung an Hunde vorübergehende Hämoglobinurie (CALLOW, HELE, *Biochem. J.* **21**, 607). Oxydation bei der Verfütterung an Schweine: SHIPLE, MULDOON, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **60**, 66.

4.4′-Dichlor-diphenyldisulfid $C_{12}H_8Cl_2S_2 = C_6H_4Cl\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4Cl$ (H 330; E I 150). *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von Kupfer(I)-rhodanid und Kaliumrhodanid auf diazotiertes 4-Chlor-anilin in kaltem Wasser (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1380).

4-Chlor-phenylschwefelchlorid $C_6H_4Cl_2S = C_6H_4Cl\cdot SCl$. *B.* Aus 4-Chlor-thiophenol beim Behandeln mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung (GEBAUER-FÜLNEGG, *Am. Soc.* **49**, 2274). — Kp_8: 94°. Absorptionsspektrum in Chloroform: G.-F.

Methyl-[2.4-dichlor-phenyl]-sulfid, 2.4-Dichlor-thioanisol $C_7H_6Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Kupfer(I)-chlorid auf diazotiertes Methyl-[4-chlor-2-amino-phenyl]-sulfid bei 60—70° (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 9). — Öl. Kp_{15}: 135—140°. D^{25}: 1,3633. n_D^{25}: 1,6168. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

S·CH3, Cl, Cl

2.5-Dichlor-thiophenol, 2.5-Dichlor-phenylmercaptan $C_6H_4Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Zinkstaub und 5n-Schwefelsäure in Alkohol oder Aceton unter Kühlung (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* **48**, 631), mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig (STEWART, *Soc.* **121**, 2558), mit Aluminiumamalgam und Wasser in Alkohol + Äther (G.-F., *Am. Soc.* **49**, 1387) oder mit Zinn und konz. Salzsäure bei Siedetemperatur (KRISHNA, *Soc.* **123**, 2790). — Nadeln (aus Alkohol). F: 27° (G.-F., F.), 28° (KR.). Kp_{50-52}: 112—116° (G.-F., F.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (G.-F., F.).

SH, Cl, Cl

Liefert beim Behandeln mit Chlor in eiskaltem Tetrachlorkohlenstoff 2.5-Dichlor-phenylschwefelchlorid (GEBAUER-FÜLNEGG, *Am. Soc.* **49**, 2274). Mit Schwefeldichlorid in Tetrachlorkohlenstoff entsteht 2.5.2′.5′-Tetrachlor-diphenyltrisulfid (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1387). Das Natriumsalz gibt bei der Einw. von Natriumtrithionat oder Natriumtetra-

thionat in verd. Alkohol 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfid (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2888, 2890). Beim Erhitzen mit Tetrachlorkohlenstoff und konz. Kalilauge im Rohr auf 100—110° erhält man 3.6.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfid-carbonsäure-(2) (?) (KRISHNA, SINGH, *J. indian chem. Soc.* **4**, 295; *C.* **1928** I, 503). Liefert mit 2-Nitro-phenylschwefelchlorid 2'.5'-Dichlor-2-nitro-diphenyldisulfid (BR., CH., SM.). Bei der Einw. von anthranylthioschwefelsaurem Natrium auf die Natriumverbindung in Wasser bei Zimmertemperatur entstehen Dianthranyldisulfid und 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfid (F., SM.). Gibt bei der Einw. von überschüssigem 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid in siedendem Benzol in Gegenwart von etwas Pyridin 2.5-Dichlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2.5-dichlor-phenylester] (GIBSON, MILLER, SM., *Soc.* **127**, 1822). Bei der Behandlung mit 3-Nitro-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[3-nitro-phenyl-ester] (3.3'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd, Syst. Nr. 1520) erhält man 3-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) und 2.5-Dichlor-3'-nitro-diphenyldisulfid; analog verläuft die Reaktion mit p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolylester (SM., GIBSON, *Soc.* **125**, 181). Die Natriumverbindung liefert beim Behandeln mit Di-p-toluolsulfonyl-sulfid (Syst. Nr. 1521) in Alkohol auf dem Wasserbad die Natriumsalze der Toluol-sulfinsäure-(4) und Toluol-thiosulfonsäure-(4) und 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfid (F., SM.). Gibt mit [2-Nitro-phenyl-[6-methoxy-3-methyl-benzolsulfonyl]-disulfid (Syst. Nr. 1552) in siedendem Alkohol 2.5-Dichlor-2'-nitro-diphenyldisulfid, 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyltrisulfid und 4-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(3) (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1387).

$Pb(C_6H_3Cl_2S)_2$. Gelber Niederschlag (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* **48**, 631).

Methyl-[2.5-dichlor-phenyl]-sulfid, 2.5-Dichlor-thioanisol $C_7H_6Cl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von 2.5-Dichlor-thiophenol mit Dimethylsulfat und überschüssiger ca. 5 n-Kalilauge (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* **48**, 631). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51°. Sehr leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, schwerer in Aceton und Alkohol.

Methyl-[2.5-dichlor-phenyl]-sulfon $C_7H_6O_2Cl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Methylierung von 2.5-Dichlor-benzol-sulfinsäure-(1) mit Dimethylsulfat (MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 231). — Nadeln (aus Wasser). F: 88°.

2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenylsulfon $C_{12}H_6O_2Cl_4S = (C_6H_3Cl_2)_2SO_2$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 1.4-Dichlor-benzol mit rauchender Schwefelsäure (10—12% SO_3-Gehalt) auf 140—150°, neben viel 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) (CROWELL, RAIFORD, *Am. Soc.* **42**, 148). — Krystalle (aus Alkohol). F: 179°. Löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

ms-[2.5-Dichlor-phenylmercapto]-acetylaceton $C_{11}H_{10}O_2Cl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylaceton und 2.5-Dichlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2.5-dichlor-phenylester] (2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfoxyd, Syst. Nr. 1520) in Natriumäthylat-Lösung (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1726). — F: 97,5°.

[2.5-Dichlor-phenylmercapto]-essigsäure, S-[2.5-Dichlor-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_6O_2Cl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-thiophenol und Chloressigsäure in überschüssiger starker Kalilauge auf dem Wasserbad (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* **48**, 632). — Nadeln (aus Wasser). F: 130°. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Benzin, sehr leicht in Äther, Alkohol und Benzol.

2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfid $C_{12}H_6Cl_4S_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Durch Oxydation von 2.5-Dichlor-thiophenol mit Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* **48**, 631) oder mit Eisen(III)-chlorid (STEWART, *Soc.* **121**, 2558). Neben anderen Produkten bei der Einw. von anthranylthioschwefelsaurem Natrium in Wasser bei Zimmertemperatur (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2889) oder von 0,5 Mol Di-p-toluolsulfonyl-sulfid in siedendem Alkohol (F., SM., *Soc.* **127**, 2890) auf das Natriumsalz des 2.5-Dichlor-thiophenols. — Nadeln (aus Alkohol). F: 81—82° (ST.), 82—83° (G.-F., F.).

2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyltrisulfid $C_{12}H_6Cl_4S_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot S \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-thiophenol durch Einw. von Schwefeldichlorid in Tetrachlorkohlenstoff (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1387) oder neben anderen Produkten bei der Umsetzung mit [2-Nitro-phenyl]-[6-methoxy-3-methyl-benzol-sulfonyl]-disulfid in siedendem Alkohol (BR., CH., SM.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 140°. — Gibt beim Erhitzen mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf 100° 2.5-Dichlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2.5-dichlor-phenylester] (2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfoxyd, Syst. Nr. 1520).

2.5-Dichlor-phenylschwefelchlorid $C_6H_3Cl_3S = C_6H_3Cl_2 \cdot SCl$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf 2.5-Dichlor-thiophenol (GEBAUER-FÜLNEGG, *Am. Soc.* **49**, 2274) oder auf 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfid (MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 230) in Tetrachlorkohlenstoff. — Goldgelbe Nadeln (aus Äther). F: 32—33° (M., SM.). Kp_3: 92° (G.-F.). Absorptionsspektrum in Chloroform: G.-F. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (M., SM.). — Gibt bei Einw. von verd. Natronlauge 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfid und das Natriumsalz der 2.5-Dichlor-benzol-sulfinsäure-(1) (M., SM.).

2-Brom-thiophenol, 2-Brom-phenylmercaptan $C_6H_5BrS = C_6H_4Br \cdot SH$. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 2-Brom-anilin mit Kaliumäthylxanthogenat und Verseifung des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 937; *C.* **1927** I, 1821; **1928** I, 491). — Kp_{25}: 128—130° (VAN H.).

Methyl-[2-brom-phenyl]-sulfid, 2-Brom-thioanisol $C_7H_7BrS = C_6H_4Br \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Brom-thioanisol beim Bromieren von Thioanisol in Schwefelkohlenstoff-Lösung (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 930, 936, 937; *C.* **1927** I, 1821; **1928** I, 491). Aus 2-Brom-thiophenol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (VAN H., *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 937). Bei der Einw. von Kupfer(I)-bromid und Kaliumbromid auf diazotiertes 2-Amino-thioanisol, neben anderen Produkten (BRAND, STALLMANN, *B.* **54**. 1582). — Stark lichtbrechendes, ähnlich wie 2-Brom-anisol riechendes Öl (BR., ST.). E: —24,5° (VAN H.). Kp_{768}: 256° (BR., ST.); Kp_{25}: 152—153° (VAN H.); Kp_{12-14}: 127—129° (BR., KRANZ, *J. pr.* [2] **115**, 162). D^{16}: 1,5135 (BR., ST.); D_4^{20}: 1,5216 (BR., K.). n_D^{16}: 1,6340 (BR., ST.); n_α^{20}: 1,6250; n_D^{20}: 1,6319; n_β^{20}: 1,6502 (BR., K.). — Erstarrungspunkte von Gemischen mit 4-Brom-thioanisol: VAN H.

Äthyl-[2-brom-phenyl]-sulfid, 2-Brom-thiophenetol $C_8H_9BrS = C_6H_4Br \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Amino-thiophenetol durch Diazotierung und Behandeln der Diazoniumsulfat-Lösung mit Kupfer(I)-bromid und Kaliumbromid bei 50—60°, neben Monothiobrenzcatechin-S-äthyläther (BRAND, STEIN, *J. pr.* [2] **108**, 19, 22). — Öl. Kp_{15}: 148°. D^{18}: 1,4224. n_D^{18}: 1,6090.

Isopropyl-[2-brom-phenyl]-sulfid $C_9H_{11}BrS = C_6H_4Br \cdot S \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus diazotiertem Isopropyl-[2-amino-phenyl]-sulfid und Kupfer(I)-bromid + Kaliumbromid in Wasser bei 80° (HOLT, REID, *Am. Soc.* **46**, 2331). — Kp_{11}: 130—135°. D_{25}^{25}: 1,2804.

2-Brom-diphenylsulfid $C_{12}H_9BrS = C_6H_4Br \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Aus diazotiertem 2-Amino-diphenylsulfid und Kupfer(I)-bromid + Kaliumbromid in Wasser bei 80° (HOLT REID, *Am. Soc.* **46**, 2331). — Kp_{13}: 175—177°. D_{25}^{25}: 1,3733.

Methyl-[3-brom-phenyl]-sulfon $C_7H_7O_2BrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot CH_3$. Diese Konstitution kommt der von BOURGEOIS, ABRAHAM (*R.* **30** [1911], 416; E I 151) als Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfon beschriebenen Verbindung zu (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1249). — *B.* Aus Methylphenylsulfon und Brom in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid bei 130° (T., SM., *Soc.* **127**, 1251). Durch Einw. von Dimethylsulfat auf 3-Brom-benzol-sulfinsäure-(1) in Gegenwart von Alkali (T., SM., *Soc.* **127**, 1251). — F: 103°.

4-Brom-thiophenol, 4-Brom-phenylmercaptan $C_6H_5BrS = C_6H_4Br \cdot SH$ (H 330; E I 150). *B.* Beim Kochen von 4-Brom-phenylrhodanid mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1379). — Liefert beim Erhitzen mit Tetrachlorkohlenstoff und konz. Kalilauge im Rohr auf 100—110° 4.4'-Dibrom-diphenyldisulfid-carbonsäure-(2) (?) (KRISHNA, SINGH, *J. indian chem. Soc.* **4**, 296; *C.* **1928** I, 503).

Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfid, 4-Brom-thioanisol $C_7H_7BrS = C_6H_4Br \cdot S \cdot CH_3$ (H 330; E I 151). *B.* Neben wenig 2-Brom-thioanisol beim Bromieren von Thioanisol in Schwefelkohlenstoff-Lösung (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 930; *C.* **1927** I, 1821; **1928** I, 491). Durch Einw. von Kupfer(I)-bromid und Kaliumbromid auf diazotiertes 4-Amino-thioanisol bei 60—70° (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] **107**, 372) oder bei 80° (HOLT, REID, *Am. Soc.* **46**, 2331). Durch Einw. von feingepulvertem Schwefel auf 4-Brom-phenylmagnesiumbromid in Äther und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Methyljodid (VAN H., *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 935). — Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 35° (BRAND, KRANZ, *J. pr.* [2] **115**, 162), 37,4—37,5° (VAN H.). E: 36,95° (VAN H.). Kp: 255—255,2°; Kp_{40}: 148,6—149° (VAN H.). D_4^{39}: 1,4584 (BR., K.); D^{41}: 1,465 (BR., STALLMANN, *J. pr.* [2] **107**, 373). n_α^{39}: 1,6088; n_D^{39}: 1,6160; n_β^{39}: 1,6348 (BR., K.); n_D^{41}: 1,6149 (BR., ST). — Kryoskopische Konstante: 8,1 (für 1 Mol in 1000 g 4-Brom-thioanisol) (VAN H.). Leicht löslich in warmem, fast unlöslich in kaltem Alkohol (VAN H.). Erstarrungspunkte von Gemischen mit 2-Brom-thioanisol: VAN H. — Gibt bei der Oxydation mit wäßr. Permanganat-Lösung Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfon (VAN H.). Liefert mit 1 Mol Brom in kaltem Schwefelkohlenstoff das Dibromid (S. 301), in siedendem Tetrachlorkohlenstoff 2.4-Dibrom-thioanisol (?) (S. 302) (VAN H., *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 214, 215; *C.* **1927** II, 51; **1928** I, 2710). Gibt bei der Einw. von verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfoxyd, bei 160° im Rohr 1.4-Dinitro-benzol (VAN H., *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 933). — $C_7H_7BrS + 2CuBr$. Ziegelrot (BR., ST.).

Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfoxyd $C_7H_7OBrS = C_6H_4Br \cdot SO \cdot CH_3$. *B.* Man setzt Thioanisol in Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol Brom um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser und Soda-Lösung (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 213; *C.* **1927** II, 51; **1928** I, 2710). Beim Erwärmen von 4-Brom-thioanisol mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad VAN H., *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 934; *C.* **1927** I, 1821; **1928** I, 491). — Krystalle

(aus Wasser oder Petroläther). F: 83,5° (VAN H., *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 934). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfon (VAN H., *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 934).

Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfiddibromid $C_7H_7Br_3S = C_6H_4Br \cdot SBr_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfid und 1 Mol Brom in kaltem Schwefelkohlenstoff (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 214; *C.* **1927** II, 51; **1928** I, 2710). Rote Krystalle. F: 90—91° (Zers.). Geht an feuchter Luft in Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfoxyd über.

Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfon $C_7H_7O_2BrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot CH_3$ (E I 151). Die von BOURGEOIS, ABRAHAM (*R.* **30** [1911], 416) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist von TWIST, SMILES (*Soc.* **127**, 1249) als Methyl-[3-brom-phenyl]-sulfon erkannt worden. — *B.* Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfon entsteht bei der Oxydation von 4-Brom-thioanisol mit Permanganat in wäßr. Lösung (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 932; *C.* **1927** I, 1821; **1928** I, 491). Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der 4-Brom-benzol-sulfinsäure-(1) (T., S., *Soc.* **127**, 1252). Aus diazotiertem 4-Amino-thioanisol und Kupfer(I)-bromid + Kaliumbromid in Wasser bei 80° (HOLT, REID, *Am. Soc.* **46**, 2331). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102—102,5° (VAN H.), 103° (T., S.). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 160° im Rohr 1.4-Dinitro-benzol (VAN H.).

Isopropyl-[4-brom-phenyl]-sulfid $C_9H_{11}BrS = C_6H_4Br \cdot S \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus diazotiertem Isopropyl-[4-amino-phenyl]-sulfid und Kupfer(I)-bromid + Kaliumbromid in Wasser bei 80° (HOLT, REID, *Am. Soc.* **46**, 2331). — Kp_{11}: 120°. D_{25}^{25}: 1,2338.

Isoamyl-[4-brom-phenyl]-sulfid $C_{11}H_{15}BrS = C_6H_4Br \cdot S \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus diazotiertem Isoamyl-[4-amino-phenyl]-sulfid und Kupfer(I)-bromid + Kaliumbromid in Wasser bei 80° (HOLT, REID, *Am. Soc.* **46**, 2331). — Kp_{15}: 140—143°. D_{25}^{25}: 1,1467.

4-Chlor-4'-brom-diphenylsulfon $C_{12}H_8O_2ClBrS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$ (E I 151). *B.* Beim Erwärmen von Brombenzol und 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (GROVES, TURNER, *Soc.* **1929**, 510). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157° (korr.). — Liefert bei Einw. einer Lösung von 1 Mol Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur ein Gemisch von 34% 4-Chlor-4'-brom-3-nitro-diphenylsulfon und 66% 4-Chlor-4'-brom-3'-nitro-diphenylsulfon; beim Erwärmen mit überschüssiger Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad erhält man 4-Chlor-4'-brom-3.3'-dinitro-diphenylsulfon.

4.4'-Dibrom-diphenylsulfon $C_{12}H_8O_2Br_2S = (C_6H_4Br)_2SO_2$ (H 331; E I 151). *B.* Durch Erhitzen von Brombenzol mit Schwefelsäure unter Abdestillieren des gebildeten Wassers (FOUQUE, LACROIX, *Bl.* [4] **33**, 183).

Nitromethyl-[4-brom-phenyl]-sulfon, [4-Brom-phenylsulfon]-nitromethan $C_7H_6O_4NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* In geringer Menge aus Chlornitromethan und 4-brom-benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol im Rohr bei 100° (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 149). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Chloroform sowie in verd. Natronlauge.

[4-Brom-phenylsulfon]-aceton $C_9H_9O_3BrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Chloraceton und 4-brom-benzolsulfinsaurem Natrium in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 236). — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 103° (TR., P.). — Liefert beim Erhitzen mit 2-Amino-benzaldehyd in Gegenwart von etwas Natronlauge in Alkohol 3-[4-Brom-phenylsulfon]-chinaldin (TR., UNGAR, *J. pr.* [2] **112**, 249); reagiert analog mit 3-Methoxy-2-amino-benzaldehyd (TR., KESTENBACH, *J. pr.* [2] **114**, 224).

α'-Brom-α-[4-brom-phenylsulfon]-aceton $C_9H_8O_3Br_2S = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Bromierung von [4-Brom-phenylsulfon]-aceton in Eisessig bei 24° (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 236). — Krystalle. F: 150°.

α.α'-Bis-[4-brom-phenylsulfon]-aceton $C_{15}H_{12}O_5Br_2S_2 = (C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot CH_2)_2CO$. *B.* Aus α'-Brom-α-[4-brom-phenylsulfon]-aceton und 4-brom-benzolsulfinsaurem Natrium (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 236). — Blättchen (aus Alkohol). F: 195°. — Liefert bei längerem Erhitzen mit 2-Amino-benzaldehyd im Rohr auf 100° 3.ω-Bis-[4-brom-phenylsulfon]-chinaldin.

4-Brom-1-rhodan-benzol, 4-Brom-phenylrhodanid $C_7H_4NBrS = C_6H_4Br \cdot S \cdot CN$. *B.* Bei allmählicher Zugabe von diazotiertem 4-Brom-anilin zu Kupfer(I)-rhodanid und Kaliumrhodanid in kaltem Wasser (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1379). — Krystalle (aus Alkohol). F: 56°. — Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10° 4-Brom-2-nitro-phenylrhodanid. Gibt beim Kochen mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung 4-Brom-thiophenol. Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak an der Luft entsteht 4.4'-Dibrom-diphenyldisulfid.

[4-Brom-phenylsulfon]-acetonitril, Cyanmethyl-[4-brom-phenyl]-sulfon $C_8H_6O_2NBrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CN$ (H 332). Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd in Gegenwart von etwas Natronlauge in siedendem Alkohol 2-Amino-3-[4-brom-phenylsulfon]-chinolin (TRÖGER, MEINECKE, *J. pr.* [2] **106**, 215); reagiert analog mit 3-Methoxy-2-amino-benzaldehyd (TR., FROMM, *J. pr.* [2] **111**, 237).

β-[4-Brom-phenylmercapto]-propionsäure, S-[4-Brom-phenyl]-thiohydracrylsäure $C_9H_9O_2BrS = C_6H_4Br\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 332). *B.* Aus 4-Brom-thiophenol und β-Chlor-propionsäure in verd. Natronlauge, zuletzt bei Siedetemperatur (ARNDT, *B.* **58**, 1617). — Nadeln (aus Benzol). F: 119°. Schwer löslich in heißem Ligroin. — Liefert bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 6-Brom-1-thio-chromanon-(4) (Syst. Nr. 2463).

Opt.-akt. β-[4-Brom-phenylmercapto]-α-acetamino-propionsäure, 4-Brom-phenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}O_3NBrS = C_6H_4Br\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (H 333; E I 152). *B.* Findet sich im Harn von Hunden, denen Brombenzol verabreicht wurde, nur bei proteinreicher Kost (THOMAS, STRACZEWSKI, *Arch. Physiol.* **1919**, 255; KAPFHAMMER, *H.* **116**, 305; SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 685; MULDOON, SHI., SHE., *J. biol. Chem.* **59**, 675) oder bei gleichzeitiger subcutaner Injektion von Cystin (KAPFHAMMER, *H.* **116**, 305). Im Harn von Kaninchen, denen Brombenzol verabreicht wurde, tritt 4-Brom-phenylmercaptursäure nur bei saurer Ernährung, besonders bei gleichzeitiger Zufuhr von Cystin auf; bei basischer Ernährung wird keine 4-Brom-phenylmercaptursäure gebildet (ABDERHALDEN, WERTHEIMER, *Pflügers Arch. Physiol.* **207**, 215; *C.* **1925** I, 2086). — Wird im Tierkörper nach Verfütterung zum Teil oxydiert (SHI., M., SHE., *J. biol. Chem.* **60**, 66; ROSE, SHI., SHE., *Am. J. Physiol.* **69**, 527; *C.* **1924** II, 1947). Einfluß der Verfütterung von 4-Brom-phenylmercaptursäure auf den Stoffwechsel des Schweins: SHI., M., SHE., *J. biol. Chem.* **60**, 61; COOMBS, HELE, *Biochem. J.* **21**, 617. Bewirkt beim Hund vorübergehende Hämoglobinurie (CALLOW, HELE, *Biochem. J.* **21**, 606).

4.4'-Dibrom-diphenyldisulfid $C_{12}H_8Br_2S_2 = C_6H_4Br\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4Br$ (H 334; E I 152). *B.* Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf 4-Brom-phenylrhodanid an der Luft (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1379). Neben 4-Brom-phenylrhodanid bei der Einw. von Kupfer(I)-rhodanid und Kaliumrhodanid auf diazotiertes 4-Brom-anilin in kaltem Wasser (CH., Co., *Soc.* **125**, 1379). — F: 93—94°.

Methyl-[4-chlor-2-brom-phenyl]-sulfid, 4-Chlor-2-brom-thioanisol C_7H_6ClBrS, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Kupfer(I)-bromid und Kaliumbromid auf diazotiertes 4-Chlor-2-amino-thioanisol bei 60—70° (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 8). — Kryställchen (aus Ligroin). F: 32—33°. Kp_{15}: 140—150°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Methyl-[2.4-dibrom-phenyl]-sulfid (?), 2.4-Dibrom-thioanisol (?) $C_7H_6Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-thioanisol mit 2 Atomen Brom in Tetrachlorkohlenstoff (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 215; *C.* **1927** II, 51; **1928** I, 2710). — Krystalle (aus Ligroin). F: 48—49°. Kp_{25}: 185—186°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung Methyl-[2.4-dibrom-phenyl]-sulfon(?).

Methyl-[2.4-dibrom-phenyl]-sulfon (?) $C_7H_6O_2Br_2S = C_6H_3Br_2\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von 2.4-Dibrom-thioanisol (?) mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 216; *C.* **1927** II, 51; **1928** I, 2710). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122°.

2.5-Dibrom-thiophenol, 2.5-Dibrom-phenylmercaptan $C_6H_4Br_2S$ [1]), s. nebenstehende Formel. Liefert bei der Einw. von Schwefeldichlorid in Tetrachlorkohlenstoff 2.5.2'.5'-Tetrabrom-diphenyltrisulfid, bei der Einw. von [2-Nitro-phenyl]-schwefelchlorid in Äther 2'.5'-Dibrom-2-nitro-diphenyldisulfid; bei der Umsetzung mit [2-Nitro-phenyl]-p-toluolsulfonyl-disulfid in siedendem Alkohol entstehen diese beiden Verbindungen nebeneinander (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1387). Die Natriumverbindung liefert mit Bis-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-disulfoxyd (Syst. Nr. 1923) in Alkohol [2.5-Dibrom-phenyl]-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-disulfid und 4-Acetamino-naphthalin-sulfinsäure-(1) (CH., SM., *Soc.* **1926**, 2701).

2.5.2'.5'-Tetrabrom-diphenyltrisulfid $C_{12}H_6Br_4S = C_6H_3Br_2\cdot S\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefeldichlorid auf 2.5-Dibrom-thiophenol in Tetrachlorkohlenstoff (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1387). Beim Kochen von [2-Nitro-phenyl]-p-toluol-

[1]) Über die Bildung dieser Verbindung sind in der Literatur keine näheren Angaben enthalten; sie ist wahrscheinlich durch Reduktion von 2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid erhalten worden (vgl. SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 179; GEBAUER-FÜLNEGG, *Am. Soc.* **46**, 1887).

sulfonyl-disulfid mit 2 Mol 2.5-Dibrom-thiophenol in Alkohol, neben anderen Produkten (BR., CH., SM., *Soc.* **1927**, 1387). — Nadeln (aus Benzol). F: 167—168°.

2.5-Dibrom-phenylschwefelbromid $C_6H_3Br_3S = C_6H_3Br_2\cdot SBr$. *B.* Durch Sättigen einer konz. Lösung von nicht näher beschriebenem 2.5.2'.5'-Tetrabrom-diphenyldisulfid in Tetrachlorkohlenstoff mit Brom (MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 230). — Unbeständige gelbe krystalline Masse. — Verliert leicht Brom unter Rückbildung des Ausgangsmaterials.

Methyl-[2-jod-phenyl]-sulfid, 2-Jod-thioanisol $C_7H_7IS = C_6H_4I\cdot S\cdot CH_3$ (E I 152). Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 250° 2.2'-Bis-methylmercapto-diphenyl (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] **107**, 371).

Methyl-[2-jod-phenyl]-sulfon $C_7H_7O_2IS = C_6H_4I\cdot SO_2\cdot CH_3$ (E I 152). *B.* Beim Methylieren von 2-Jod-benzol-sulfinsäure-(1) in alkal. Lösung (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1144). — F: 109°.

Äthyl-[2-jod-phenyl]-sulfid, 2-Jod-thiophenetol $C_8H_9IS = C_6H_4I\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Amino-thiophenetol durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Behandeln mit Kaliumjodid (BRAND, STEIN, *J. pr.* [2] **108**, 23). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{40}: 181°. D_{18}^{18}: 1,677. n_D^{18}: 1,6569. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

2.2'-Dijod-diphenyldisulfid $C_{12}H_8I_2S_2 = C_6H_4I\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4I$. F: 133° (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1144). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 180° Thianthren.

3.3'-Dijod-diphenylsulfon $C_{12}H_8O_2I_2S = C_6H_4I\cdot SO_2\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 3.3'-Diamino-diphenylsulfon nach SANDMEYER (GRANDMOUGIN, *C. r.* **174**, 393, 394). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 158°.

4-Jod-thiophenol, 4-Jod-phenylmercaptan $C_6H_5IS = C_6H_4I\cdot SH$ (H 335; E I 152). *B.* Beim Kochen von 4-Jod-phenylrhodanid mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1380). — Wird in alkoh. Ammoniak durch Luft zu 4.4'-Dijod-diphenyldisulfid oxydiert.

4-Jod-1-rhodan-benzol, 4-Jod-phenylrhodanid $C_7H_4NIS = C_6H_4I\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-phenylrhodanid und Kaliumjodid (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1380). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 51—52°. — Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10° geringe Mengen 4-Nitro-phenylrhodanid. Beim Kochen mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung entsteht 4-Jod-thiophenol.

β-[4-Jod-phenylmercapto]-α-acetamino-propionsäure, 4-Jod-phenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}O_3NIS = C_6H_4I\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (H 336; E I 154). Einfluß auf den Stoffwechsel des Schweins: COOMBS, HELE, *Biochem. J.* **21**, 617.

4.4'-Dijod-diphenyldisulfid $C_{12}H_8I_2S_2 = C_6H_4I\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4I$ (H 336). *B.* Durch Oxydation von in alkoh. Ammoniak gelöstem 4-Jod-thiophenol an der Luft (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1380).

Methyl-[4-chlor-2-jod-phenyl]-sulfid, 4-Chlor-2-jod-thioanisol C_7H_6ClIS, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Chlor-2-amino-thioanisol und Kaliumjodid-Lösung unter Kühlung (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 10). — Nädelchen. F: 26—27°. Kp_{15}: 175—185°. D^{25}: 1,881. n_D^{20}: 1,6857. — Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

S·CH3, I, Cl

2-Nitro-thiophenol, 2-Nitro-phenylmercaptan $C_6H_5O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SH$ (H 337; E I 154). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit wäßr. Natriumsulfid-Lösung (HODGSON, WILSON, *Soc.* **127**, 441). Entsteht in guter Ausbeute beim Kochen von 2 Mol 2-Chlor-1-nitro-benzol mit 3 Mol Natriumdisulfid in Alkohol (H., W., *Soc.* **127**, 442). Beim Schütteln einer Lösung von Kaliumthiophenolat in Alkohol mit 2-Nitro-diphenyldisulfid, neben anderen Produkten (LECHER, *B.* **58**, 593). — Darstellung durch Reduktion von 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid mit Glucose: L., SIMON, *B.* **55**, 2426. — Blaßgelbe Nadeln (aus Petroläther); gelbe Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff + Petroläther). F: 57—58° (L., SI.), 61° (MILLS, WHITWORTH, *Soc.* **1927**, 2750). Löslich in Äther mit gelber, in wäßr. Ammoniak mit roter Farbe (L., SI.).

In verschlossener Flasche unbegrenzt haltbar; oxydiert sich an der Luft, besonders schnell in alkal. Lösung, zu 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid (LECHER, SIMON, *B.* **55**, 2427). Gibt mit Schwefeldichlorid in Äther bei Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch 2-Nitro-phenyldithiochlorid (S. 307) und andere Produkte (L., SI., *B.* **54**, 2249). Liefert mit β-chlor-propionsaurem Natrium in wäßr. Lösung (MAYER, HORST, *B.* **56**, 1417) oder mit Acrylsäure in Benzol bei Gegenwart von Piperidin (MILLS, WHITWORTH, *Soc.* **1927**, 2750) β-[2-Nitro-phenylmercapto]-propionsäure. Gibt mit Rhodan in kaltem Äther [2-Nitro-phenyl]-schwefelrhodanid und wenig 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid (L., SI., *B.* **54**, 636). Die Natriumverbindung gibt

mit dem Natriumsalz des Thioschwefelsäure-S-benzylesters [2-Nitro-phenyl]-benzyl-disulfid; bei Einw. des Natriumsalzes des Thioschwefelsäure-S-[4-nitro-benzylesters] entstehen 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid und 4.4'-Dinitro-dibenzyldisulfid und bei Einw. des Natriumsalzes des Thioschwefelsäure-S-anthranylesters 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid und Dianthranyldisulfid (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2889). 2-Nitro-thiophenol liefert mit Chloranil in siedendem Alkohol je nach den Mengenverhältnissen Chlor-tris-[2-nitro-phenylmercapto]-benzochinon-(1.4) oder Tetrakis-[2-nitro-phenylmercapto]-benzochinon-(1.4) (FRIES, OCHWAT, *B.* **56**, 1303). Liefert beim Erhitzen mit 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) in Alkohol 2.3-Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthochinon-(1.4) (FR., O.). Beim Kochen mit 0,5 Mol p-Toluolsulfonyl-[2.5-dichlor-phenyl]-disulfid in Alkohol entstehen 2.2'-Dinitro-diphenyltrisulfid und 2'.5'-Dichlor-2-nitro-diphenyldisulfid (BROOKER, CHILD, SM., *Soc.* **1927**, 1387).

$Hg(C_6H_4O_2NS)_2$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 2-Nitro-thiophenol in Pyridin mit Quecksilber(II)-oxyd (LECHER, *B.* **53**, 590). In geringer Menge beim Erhitzen von 2-Nitro-diphenyldisulfid mit Quecksilber in siedendem Xylol oder in Benzol auf ca. 200° im Rohr (L., *B.* **53**, 588, 589). Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 234° (Zers.); verpufft bei weiterem Erhitzen. Wird sehr leicht elektrisch. Leicht löslich in Pyridin, sehr schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfid, 2-Nitro-thioanisol $C_7H_7O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$ (H 337; E I 154). *B.* Durch Einleiten von Methylmercaptan in eine alkoholisch-alkalische Lösung von 2-Chlor-1-nitro-benzol bei 60° und anschließendes Erhitzen auf dem Wasserbad (HODGSON, HANDLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 435 T; *C.* **1928** I, 330). Aus dem Natriumsalz des 2-Nitro-thiophenols und Methyljodid in siedendem Alkohol (FOSTER, REID, *Am. Soc.* **46**, 1938). — Gelbe Plättchen (aus Alkohol oder 80%iger Essigsäure). F: 59—60° (F., R.), 64° (HO., HA.), 65° (BRAND, KRANZ, *J. pr.* [2] **115**, 161). $D_4^{76,2}$: 1,2626; $n_\alpha^{76,2}$: 1,6131; $n_D^{76,2}$: 1,6246 (BR., KR.). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig: BR., *J. pr.* [2] **109**, 3. — Ist mit Wasserdampf nur schwer flüchtig (BR., GROBEL, *B.* **56**, 2565 Anm. 4). — Liefert bei der elektrochemischen Reduktion in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat 2.2'-Bis-methylmercapto-azobenzol (BR., *B.* **42** [1904], 3466) und geringe Mengen 2-Amino-thioanisol (BR., GR., *B.* **56**, 2563 Anm. 2). Beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung entsteht 2.2'-Bis-methylmercapto-azoxybenzol (BR., GR.).

$C_7H_7O_2NS + AgNO_3$. Gelbe Blättchen. F: 122° (BRAND, GROBEL, *B.* **56**, 2567). Zerfällt in Alkohol teilweise, in siedendem Wasser vollständig in die Komponenten.

Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfon $C_7H_7O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_3$ (E I 154). F: 104—105° (FOSTER, REID, *Am. Soc.* **46**, 1943), 105° (DANN, DAVIES, *Soc.* **1929**, 1053), 106° (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1250).

Dimethyl-[2-nitro-phenyl]-sulfoniumhydroxyd $C_8H_{11}O_3NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S(CH_3)_2\cdot OH$. — *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erwärmen von 2-Nitro-thioanisol mit überschüssigem Dimethylsulfat (BRAND, STALLMANN, *B.* **54**, 1581).—Jodid $C_8H_{10}O_2NS\cdot I$. Gelbe Nadeln. F: 79—81° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich selbst im zugeschmolzenen Rohr sehr bald und wird dabei erst flüssig, dann wieder fest. — Methylsulfat $C_8H_{10}O_2NS\cdot O\cdot SO_3\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 155—157° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol. Färbt sich an der Luft gelb.

Äthyl-[2-nitro-phenyl]-sulfid, 2-Nitro-thiophenetol $C_8H_9O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Nitro-thiophenols bei der Einw. von Diäthylsulfat (BRAND, STEIN, *J. pr.* [2] **108**, 19) oder beim Kochen mit Äthylbromid in alkoh. Lösung (BR., ST., *J. pr.* [2] **108**, 19, 21; FOSTER, REID, *Am. Soc.* **46**, 1938). — Gelbes Öl. Kp_{15}: 149—150° (F., R.); Kp_{16}: 172° (BR., ST.). D^{18}: 1,262; n_D^{18}: 1,6213 (BR., ST.). — Wird bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in 80%iger Essigsäure vollständig zersetzt (F., R., *Am. Soc.* **46**, 1943).

[β-Chlor-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-sulfid $C_8H_8O_2NClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid, besser von Thionylchlorid auf [β-Oxy-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-sulfid in Dimethylanilin, anfangs unter Kühlung (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1671). Durch Einleiten von Äthylen in eine Lösung von 2-Nitro-phenylschwefelchlorid in Äthylenbromid bei 100° (LECHER, *B.* **58**, 414). — Gelbe Krystalle (aus Äther oder Petroläther); tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Äthylenchlorid + Äthylenchlorhydrin). Rhombisch (B., B.). F: 50—52° (L.), 51° (B., B.). D^{18}: 1,480 (B., B.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (L.; B., B.), Äther und Tetrachlorkohlenstoff (L.), löslich in Aceton und Eisessig (B., B.), schwer in Gasolin (L.). — Gibt bei der Oxydation mit überschüssigem 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig [β-Chlor-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-sulfoxyd (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1672). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Alkohol bei 75° und durch alkoh. Kalilauge bei 53° und Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid in Aceton bei 55°: B., B., *Soc.* **1927**, 1681, 1682, 1684. Gibt bei 8-stdg. Kochen mit Piperidin und Alkohol [β-Piperidino-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-sulfid und andere Produkte (B., B., *Soc.* **1927**, 1680).

[β-Brom-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-sulfid $C_8H_8O_2NBrS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentabromid auf [β-Oxy-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-sulfid in Dimethylanilin, anfangs unter Kühlung (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1672). — Tiefgelbe Nadeln (aus Petroläther), Prismen (aus Aceton). Rhombisch. F: 63°. D^{17}: 1,742. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Äther.

[β-Jod-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-sulfid $C_8H_8O_2NIS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Durch Erhitzen von [β-Brom-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-sulfid mit etwas überschüssigem Natriumjodid in Aceton (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1673). — Tiefgelbe Tafeln (aus Methanol, Petroläther oder Aceton). Monoklin. F: 64°. D^{16}: 2,026.

[β-Chlor-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-sulfoxyd $C_8H_8O_3NClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem 30%igem Wasserstoffperoxyd auf [β-Chlor-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-sulfid in Eisessig (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1672). — Blaßgelbe Nadeln (aus Petroläther oder verd. Essigsäure). F: 84°.

[β-Brom-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-sulfoxyd $C_8H_8O_3NBrS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Oxydation von [β-Brom-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-sulfid mit überschüssigem 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1672). — Blaßgelbe Nadeln (aus Petroläther oder verd. Essigsäure). F: 112°.

Propyl-[2-nitro-phenyl]-sulfid $C_9H_{11}O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Nitro-thiophenols und Propylbromid in siedendem Alkohol (FOSTER, REID, *Am. Soc.* **46**, 1939). — Gelbes Öl. Kp_7: 172—174°.

Propyl-[2-nitro-phenyl]-sulfon $C_9H_{11}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von Propyl-[2-nitro-phenyl]-sulfid mit Chromtrioxyd in 80%iger Essigsäure (FOSTER, REID, *Am. Soc.* **46**, 1943). — Nadeln (aus Alkohol). F: 50°.

Allyl-[2-nitro-phenyl]-sulfid $C_9H_9O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Nitro-thiophenols und Allylbromid in siedendem Alkohol (FOSTER, REID, *Am. Soc.* **46**, 1939). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder 80%iger Essigsäure). F: 54°.

2-Nitro-diphenylsulfid $C_{12}H_9O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_5$ (H 337; E I 154). *B.* Durch Umsetzung von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit Thiophenol in Gegenwart von Kupfer in konz. Kalilauge anfangs bei Zimmertemperatur, zuletzt bei 170—185° (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **1926**, 1208). — F: 79° (R., T.), 81° (LECHER, *B.* **53**, 588 Anm. 1). Kp_{15}: 210° (R., T.). Absorptionsspektrum der unterkühlten Schmelze bei Zimmertemperatur und der Schmelze bei 160°: L. Die gesättigte Lösung in Benzoesäureäthylester ist bei Zimmertemperatur gelbgrün, beim Siedepunkt intensiv gelb (L.).

2.2'-Dinitro-diphenylsulfid $C_{12}H_8O_4N_2S = (O_2N\cdot C_6H_4)_2S$ (H 337). *B.* Zur Bildung durch Einw. von Alkalisulfiden und -hydrosulfiden auf 2-Chlor-1-nitro-benzol vgl. HODGSON, WILSON, *Soc.* **127**, 441, 442. Beim Kochen von 2-Nitro-phenylrhodanid mit Anilin (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1381). — Gelbe Nadeln. F: 122—123°.

[β-Oxy-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-sulfid, Monothioäthylenglykol-S-[2-nitro-phenyläther] $C_8H_9O_3NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Monothioäthylenglykols beim Erhitzen mit 2-Brom-1-nitro-benzol oder 2-Chlor-1-nitro-benzol in alkoh. Lösung (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1667). Durch Erhitzen von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit Natriumsulfid in Alkohol und nachfolgendes kurzes Erhitzen mit β-Chlor-äthylalkohol (B., B., *Soc.* **1927**, 1668). — Dunkelgelbe Tafeln (aus Aceton). Rhombisch. F: 100°. D_4^{16}: 1,472. — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid oder besser von Thionylchlorid in Dimethylanilin [β-Chlor-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-sulfid.

1.2-Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-äthan, Dithioäthylenglykol-bis-[2-nitro-phenyläther] $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (E I 154). Zur Bildung aus 2-Nitro-thiophenol und Äthylenbromid vgl. FOSTER, REID, *Am. Soc.* **46**, 1941. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 205°. Sehr schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

β.β'-Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-diäthylsulfid $C_{16}H_{16}O_4N_2S_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Nitro-thiophenols und β.β'-Dichlor-diäthylsulfid in siedendem Alkohol (FOSTER, REID, *Am. Soc.* **46**, 1941). — Gelbe Plättchen (aus Eisessig). F: 107—108°. Sehr schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

1.3-Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-propan, Dithiotrimethylenglykol-bis-[2-nitro-phenyläther] $C_{15}H_{14}O_4N_2S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot [CH_2]_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Nitro-thiophenols und Trimethylenbromid in siedendem Alkohol (FOSTER, REID, *Am. Soc.* **46**, 1941). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 140°. Sehr schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

1.3-Bis-[2-nitro-phenylsulfon]-propan $C_{15}H_{14}O_8N_2S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot [CH_2]_3\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei der Oxydation von 1.3-Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-propan mit Chrom-

trioxyd in 80%iger Essigsäure (FOSTER, REID, *Am. Soc.* **46**, 1943). — Plättchen (aus Alkohol). F: 156—157°.

Formaldehyd-bis-[2-nitro-phenylmercaptal], Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-methan $C_{13}H_{10}O_4N_2S_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot S)_2CH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Nitro-thiophenols und Methylenjodid in siedendem Alkohol (FOSTER, REID, *Am. Soc.* **46**, 1941). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 170°. Sehr schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

ms-[2-Nitro-phenylmercapto]-acetylaceton $C_{11}H_{11}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylaceton und 2-Nitro-phenylschwefelchlorid in siedendem Benzol (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1727). Beim Erwärmen von Acetylaceton mit 4-Chlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2-nitro-phenylester], 2.5-Dichlor-benzol-thiosulfonsäure-S-[2-nitro-phenylester] oder 2-Nitro-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2-nitro-phenylester] in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (BR., SM., *Soc.* **1926**, 1727). Durch Einw. von [2-Nitro-phenyl]-p-toluolsulfonyl-disulfid auf das Natriumsalz des Acetylacetons in siedendem Alkohol (BR., CHILD, SM., *Soc.* **1927**, 1387). — F: 136—137°.

Thiokohlensäure-O-äthylester-S-[2-nitro-phenylester] $C_9H_9O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-thiophenol und Chlorameisensäureäthylester in alkoh. Natronlauge (MILLS, WHITWORTH, *Soc.* **1927**, 2752). — Gelbes Öl. — Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum.

2-Nitro-1-rhodan-benzol, 2-Nitro-phenylrhodanid $C_7H_4O_2N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CN$ (H 337; E I 155). *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Nitro-phenylrhodanid bei der Nitrierung von Phenylrhodanid mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10° (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1378; CH., HIGGINBOTTOM, HUNTINGTON, *Soc.* **1930**, 33). Aus diazotiertem 2-Nitroanilin und Kaliumrhodanid in Gegenwart verschiedener Metallrhodanide (KORCZYNSKI, *Bl.* [4] **31**, 1179). — Liefert beim Kochen mit Anilin 2.2'-Dinitro-diphenylsulfid und 2.2'-Dinitrodiphenyldisulfid (CH., C.).

[2-Nitro-phenylmercapto]-essigsäure, S-[2-Nitro-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_7O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 337; E I 155). *B.* Durch Einw. von 2.5-Dichlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2-nitro-phenylester] auf Natriummalonester in Alkohol und nachfolgende Hydrolyse (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1726). — F: 164—165° (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 303). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $5,5\cdot10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit berechnet) (B.; BEHAGHEL, ROLLMANN, *B.* **62**, 2695).

β-[2-Nitro-phenylmercapto]-propionsäure, S-[2-Nitro-phenyl]-thiohydracrylsäure $C_9H_9O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-thiophenol und einer mit Natriumcarbonat neutralisierten wäßrigen Lösung von β-Chlor-propionsäure bei 80—90° (MAYER, HORST, *B.* **56**, 1417). Bei der Einw. von Acrylsäure auf 2-Nitro-thiophenol bei Gegenwart von Piperidin in Benzol bei Zimmertemperatur (MILLS, WHITWORTH, *Soc.* **1927**, 2750). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 145° (MAYER, HORST), 148—149° (MILLS, WH.).

Methylester $C_{10}H_{11}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 76° (MAYER, HORST, *B.* **56**, 1418).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Grüngelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 69° (MAYER, HORST, *B.* **56**, 1418).

β-[2-Nitro-phenylsulfon]-propionsäure, Carboxyäthyl-[2-nitro-phenyl]-sulfon $C_9H_9O_6NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-[2-Nitro-phenylmercapto]-propionsäure durch Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung oder mit 3%igem Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (MAYER, HORST, *B.* **56**, 1421). — Blättchen (aus Benzol oder Alkohol). F: 144°.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_6NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol). F: 54° (MAYER, HORST, *B.* **56**, 1421).

2-Nitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_9O_2NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitrophenylschwefelrhodanid und Thiophenol in Benzol (LECHER, SIMON, *B.* **54**, 637). Bei der Einw. von 2-Nitro-phenylschwefelchlorid auf Thiophenol in trocknem Äther (L., *B.* **58**, 584). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol und Ligroin). F: 55°. Die Schmelze ist bei Zimmertemperatur gelb, bei 80° und 140° dunkelgelb (L.). Absorptionsspektrum der Schmelze bei 20° und 80° und der Lösung in Xylol bei Zimmertemperatur und beim Siedepunkt: L. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Alkohol und Gasolin bei Zimmertemperatur (L.). — Die Lösung in trocknem Benzol bleibt beim Erhitzen auf ca. 200°, die Lösung in siedendem Xylol bei ca. 140° unverändert (L.). Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Erwärmung und schwacher Schwefeldioxyd-Entwicklung mit intensiv roter Farbe (L.). Die Lösung in methylalkoholischer Kalilauge färbt sich schon bei Zimmertemperatur

braunrot, wahrscheinlich durch Bildung von Kalium-2-nitro-thiophenolat (L.). Beim Kochen mit Quecksilber in Xylol bildet sich in geringer Menge das Quecksilber(II)-salz des 2-Nitro-thiophenols; beim Erhitzen mit Quecksilber und Benzol auf ca. 200° entstehen daneben geringe Mengen Diphenyldisulfid und 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid (L.). Beim Schütteln mit einer Lösung von Kaliumthiophenolat in Alkohol erhält man 2-Nitro-thiophenol, 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid und Diphenyldisulfid (L.).

2'.5'-Dichlor-2-nitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_7O_2NS_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-thiophenol und 2-Nitro-phenylschwefelchlorid (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1387). Neben anderen Produkten beim Kochen von 2.5-Dichlor-thiophenol mit $^1/_2$ Mol [2-Nitro-phenyl]-[6-methoxy-3-methyl-benzolsulfonyl]-disulfid oder von 2-Nitro-thiophenol mit $^1/_2$ Mol [2.5-Dichlor-phenyl]-p-toluolsulfonyl-disulfid in Alkohol (BR., CH., SM., *Soc.* **1927**, 1387). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 138°.

2'.5'-Dibrom-2-nitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_7O_2NBr_2S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-thiophenol und 2-Nitro-phenylschwefelchlorid (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1387). Durch Einw. von 2.5-Dibrom-thiophenol auf $^1/_2$ Mol [2-Nitro-phenyl]-p-toluolsulfonyl-disulfid in siedendem Alkohol (BR., CH., SM., *Soc.* **1927**, 1387). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 138°.

2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_8O_4N_2S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 338; E I 157). *B.* Über Bildung aus 2-Chlor-1-nitro-benzol und Natriumdisulfid unter verschiedenen Bedingungen vgl. HODGSON, WILSON, *Soc.* **127**, 442. Entsteht auch beim Kochen von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit Natriumtrisulfid in Alkohol, neben anderen Produkten (H., W., *Soc.* **127**, 443). Bei der Einw. der Natriumsalze des Thioschwefelsäure-S-[4-nitro-benzylesters] und des Thioschwefelsäure-S-anthranylesters auf das Natriumsalz des 2-Nitro-thiophenols in Wasser bei Zimmertemperatur, neben 4.4'-Dinitro-dibenzyldisulfid bzw. Dianthranyldisulfid (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2889). Entsteht neben anderen Produkten aus 2-Nitro-diphenyldisulfid beim Erhitzen mit Quecksilber und Benzol auf ca. 200° sowie beim Schütteln mit einer Lösung des Kaliumsalzes des Thiophenols in Alkohol (LECHER, *B.* **53**, 589, 593). Aus Natriumphenolat und 2-Nitro-phenylschwefelchlorid in Alkohol + Benzol im Stickstoffstrom unter Eiskühlung, neben anderen Produkten (L., *B.* **53**, 592). Beim Kochen von 2-Nitro-phenylrhodanid mit Anilin (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1381). Durch Einw. von Natriumacetylaceton auf [2-Nitro-phenyl]-p-toluolsulfonyl-disulfid in siedendem Alkohol (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1387). — Darstellung aus 2-Chlor-1-nitro-benzol und Natriumdisulfid: FOSTER, REID, *Am. Soc.* **48**, 1947; ELGERSMA, *R.* **48**, 753.

F: 195° (korr.) (BOGERT, SNELL, *Am. Soc.* **46**, 1309; ELGERSMA, *R.* **48**, 753), 195—196° (LECHER, *B.* **53**, 586), 196° (ZUCKERKANDL, SINAI, *B.* **54**, 2487). Fast unlöslich in Äther und Petroläther, merklich löslich in Benzol oder Xylol (L.). — Wird von rauchender Salpetersäure zu 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) oxydiert (E.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (BOGERT, SNELL) oder mit siedender Natrium- oder Ammoniumhydrosulfid-Lösung (TEPPEMA, SEBRELL, *Am. Soc.* **49**, 1751) Salze des 2-Amino-thiophenols. Bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in neutraler alkoholischer oder schwach alkalischer wäßriger Lösung entsteht 2.2'-Diamino-diphenyldisulfid (T., S.). Bleibt beim Erhitzen mit Diphenyldisulfid und trocknem Benzol auf ca. 200° unverändert (L.).

[2-Nitro-phenyl]-cyan-disulfid, 2-Nitro-phenylschwefelrhodanid $C_7H_4O_2N_2S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus 2-Nitro-thiophenol und Rhodan in Äther unter Eiskühlung (LECHER, SIMON, *B.* **54**, 636). Beim Schütteln von 2-Nitro-phenylschwefelchlorid mit Kaliumrhodanid in Benzol (L., S., *B.* **54**, 635). — Gelbe Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 93—94°. Sehr leicht löslich in Benzol und Essigester, leicht in flüssigem Schwefeldioxyd, ziemlich schwer in Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff; löslich in alkoh. Kalilauge mit grünblauer Farbe. — Verpufft bei trocknem Erhitzen und zersetzt sich weitgehend beim Erhitzen in Benzol-Lösung auf 200°. Ist gegen Wasser beständig. Gibt mit überschüssigem Ammoniak in Benzol 2-Nitro-phenylschwefelamid. Liefert mit Thiophenol 2-Nitro-diphenyldisulfid und geringere Mengen 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid und Diphenyldisulfid. Mit Dimethylanilin in Benzol erhält man 2'-Nitro-4-dimethylamino-diphenylsulfid.

2-Nitro-phenyldithiochlorid $C_6H_4O_2NClS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot SCl$. Das Mol.-Gew. ist in Benzol kryoskopisch bestimmt (LECHER, SIMON, *B.* **54**, 2251). — *B.* Bei allmählicher Einw. von 2-Nitro-thiophenol auf Schwefeldichlorid in Äther unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung (L., S., *B.* **54**, 2249). — Gelbe Krystalle (aus Äther). Sintert bei ca. 55° und schmilzt bei 62—63° (L., S., *B.* **54**, 2250). Sehr leicht löslich in den üblichen indifferenten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Petroläther; löslich in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe (L., L., *B.* **54**, 2251). Leitet in Äthylenchlorid-Lösung den elektrischen Strom nicht (L., S., *B.* **55**, 2727).

Zersetzt sich oberhalb 100° unter Dunkelfärbung; verpufft oberhalb 200° (LECHER, SIMON, *B.* **55**, 2428). Wird durch kaltes Wasser oder Eis unter Bildung eines unbeständigen

chlorfreien Produkts hydrolysiert. Gibt beim Erwärmen mit 50%iger Kalilauge Kalium-2-nitro-thiophenolat und Kaliumsulfoxylat. Liefert mit Dimethylanilin in Äther 2'-Nitro-4-dimethylamino-diphenyldisulfid. Bei der Einw. von Piperidin in Äther erhält man ein leicht zersetzliches rötlichgelbes Öl.

2.2'-Dinitro-diphenyltrisulfid $C_{12}H_8O_4N_2S_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Das H 338 als 2.2'-Dinitro-diphenyltrisulfid beschriebene Präparat von BLANKSMA (*R.* **20** [1901], 144) ist wahrscheinlich ein Gemisch aus 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid und Schwefel gewesen (HODGSON, WILSON, *Soc.* **127**, 440; vgl. a. LECHER, SIMON, *B.* **55**, 2430). — *B.* 2.2'-Dinitro-diphenyltrisulfid entsteht aus 2-Nitro-thiophenol und 2-Nitro-phenyldithiochlorid in Äther (L., S., *B.* **55**, 2430). Beim Kochen von 2-Nitro-phenylmercaptan mit $^1/_2$ Mol [2.5-Dichlor-phenyl]-p-toluolsulfonyl-disulfid in Alkohol (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1387). — Gelbe Nadeln. F: 174,5—176° (korr.) bei raschem Erhitzen (L., S.). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, löslich in kalter methylalkoholischer oder warmer wäßriger Kalilauge mit roter Farbe (L., S.). — Zersetzt sich beim Erhitzen in Lösungsmitteln allmählich (L., S.). Gibt beim Erwärmen mit 50%iger Kalilauge das Kaliumsalz des 2-Nitro-thiophenols und Kaliumsulfoxylat (L., S.).

2.2'-Dinitro-diphenyltetrasulfid $C_{12}H_8O_4N_2S_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 338). Die von BLANKSMA (*R.* **20** [1901], 144; H 338) als 2.2'-Dinitro-diphenyltetrasulfid angesprochene Verbindung wird von HODGSON, WILSON (*Soc.* **127**, 440) als ein Gemisch von 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid und Schwefel aufgefaßt.

2-Nitro-phenylschwefelchlorid $C_6H_4O_2NClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SCl$ (E I 157). Darstellung durch Chlorierung von 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid: HUBACHER, *Org. Synth.* **15** [1935]. 45. — F: 74,5—75° (H.). — Liefert beim Behandeln mit Chlor in Gegenwart von Wasser 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (FIERZ, SCHLITTLER, WALDMANN, *Helv.* **12**, 663). Gibt mit Kaliumrhodanid in Benzol 2-Nitro-phenylschwefelrhodanid (LECHER, SIMON, *B.* **54**, 635). Die Lösung in Äthylenbromid liefert beim Einleiten von Äthylen bei 100° [β-Chlor-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-sulfid (L., *B.* **58**, 414). 2-Nitro-phenylschwefelchlorid reagiert mit Thiophenol in trocknem Äther unter Bildung von 2-Nitro-diphenyldisulfid (L., *B.* **53**, 584). Bei der Einw. auf das Natriumsalz der Toluol-thiosulfonsäure-(1) in trocknem Äther entsteht [2-Nitro-phenyl]-p-toluolsulfonyl-disulfid (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1386). Gibt mit Diphenyldiazomethan in Äther [2-Nitro-phenyl]-[α-chlor-benzhydryl]-sulfid; reagiert analog mit Diphenylendiazomethan (SCHÖNBERG, SCHÜTZ, PETER, *B.* **62**, 1664, 1666).

S-[2-Nitro-phenyl]-thiohydroxylamin, 2-Nitro-phenylschwefelamid $C_6H_6O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot NH_2$ (E I 158). *B.* Aus 2-Nitro-phenylschwefelrhodanid und überschüssigem Ammoniak in Benzol (LECHER, SIMON, *B.* **54**, 636).

2-Nitro-benzol-sulfensäure-(1)-imid, Imino-bis-[2-nitro-phenyl]-sulfid $C_{12}H_9O_4N_3S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S)_2NH$ (E I 158). Löst sich bei 25° in Chloroform zu 0,2%, in Nitrobenzol zu ca. 0,5%; ist in den meisten anderen Lösungsmitteln noch schwerer löslich (LECHER, KÖBERLE, STÖCKLIN, *B.* **58**, 424 Anm. 5). Beim Schütteln einer heiß gesättigten Chloroform-Lösung oder einer bei 30° gesättigten Nitrobenzol-Lösung mit Blei(IV)-oxyd und Kaliumcarbonat und schnellem Abkühlen erhält man rotviolette, in dünner Schicht gelbgrüne Lösungen.

3-Nitro-thiophenol, 3-Nitro-phenylmercaptan $C_6H_5O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SH$ (H 338). Zur Bildung nach LEUCKART, HOLTZAPFEL (*J. pr.* [2] **41** [1890], 197) vgl. BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1669.

Methyl-[3-nitro-phenyl]-sulfon $C_7H_7O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Kaliumnitrat auf eine Lösung von Methylphenylsulfon in überschüssiger Schwefelsäure bei 90° (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1249). Durch Erhitzen von [3-Nitro-phenylsulfon]-essigsäure auf 150° (T., SM., *Soc.* **127**, 1250). Aus dem Silbersalz der 3-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) und Methyljodid (T., SM., *Soc.* **127**, 1250). — Nadeln (aus Wasser). F: 146°.

[β-Chlor-äthyl]-[3-nitro-phenyl]-sulfid $C_8H_8O_2NClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid oder besser von Thionylchlorid auf [β-Oxy-äthyl]-[3-nitro-phenyl]-sulfid in Dimethylanilin, anfangs unter Kühlung (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1672). — Blaßgelbe Nadeln (aus Petroläther oder Methanol). F: 31°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Alkohol bei 75° und durch alkoh. Natronlauge bei 55° und der Reaktion mit Kaliumjodid in Aceton bei 55°: B., B., *Soc.* **1927**, 1681, 1682, 1684.

[β-Brom-äthyl]-[3-nitro-phenyl]-sulfid $C_8H_8O_2NBrS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentabromid auf [β-Oxy-äthyl]-[3-nitrophenyl]-sulfid (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1672, 1673). — Tafeln (aus Petroläther). F: 32°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Äther.

3.3'-Dinitro-diphenylsulfon $C_{12}H_8O_6N_2S = (O_2N\cdot C_6H_4)_2SO_2$ (E I 158). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (MARTINET, HAEHL, *C. r.* **173**, 776) sowie bei der elektrolytischen Reduktion an einer Nickelkathode bei Gegenwart von Zinn in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (LACROIX, *C. r.* **178**, 483; *Bl.* [4] **35**, 1438, 1448) 3.3'-Diamino-diphenylsulfon.

[β-Oxy-äthyl]-[3-nitro-phenyl]-sulfid, Monothioäthylenglykol-S-[3-nitro-phenyläther] $C_8H_9O_3NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-thiophenol und β-Chlor-äthylalkohol in alkoh. Kalilauge (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1669). — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser oder Petroläther). F: 42,5°.

3-Nitro-1-rhodan-benzol, 3-Nitro-phenylrhodanid $C_7H_4O_2N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CN$ (E I 159). *B.* Bei der Diazotierung von 2-Nitro-4-rhodan-anilin in alkoh. Lösung (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1373).

[3-Nitro-phenylsulfon]-essigsäure $C_8H_7O_6NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 339). *B.* Durch Einw. von Kaliumnitrat auf eine Lösung von Phenylsulfonessigsäure in überschüssiger Schwefelsäure bei 90° (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1250). — F: ca. 62°; der Schmelzpunkt hängt von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab. — Liefert beim Erhitzen auf 150° Methyl-[3-nitro-phenyl]-sulfon.

[3-Nitro-phenylsulfon]-acetonitril, Cyanmethyl-[3-nitro-phenyl]-sulfon $C_8H_6O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* In schlechter Ausbeute bei längerem Erhitzen des Natriumsalzes der 3-Nitro-benzolsulfinsäure-(1) mit Chloracetonitril im Rohr auf 130° (TROEGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 156). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 119,5—120°. Löslich in Alkali.

2'.5'-Dichlor-3-nitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_7O_2NCl_2S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Neben 3-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) bei der Einw. von 2.5-Dichlor-thiophenol auf 3-Nitro-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[3-nitro-phenylester] (Syst. Nr. 1520) in Alkohol (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181). — Nadeln (aus Methanol). F: 89—91°. [GOTTFRIED]

4-Nitro-thiophenol, 4-Nitro-phenylmercaptan $C_6H_5O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SH$ (H 339; E I 159). *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit Natriumsulfid in verd. Alkohol (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1668). Bei der Einw. von überschüssigem Natriumdisulfid auf 4-Chlor-1-nitro-benzol in verd. Alkohol (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2401; HOLT, R., *Am. Soc.* **46**, 2331). — Liefert beim Erhitzen mit Tetrachlorkohlenstoff und konz. Kalilauge im Rohr auf 100—110° 4.4'-Diamino-diphenyldisulfid-carbonsäure-(3) (?) (KRISHNA, SINGH, *J. indian chem. Soc.* **4**, 296; *C.* **1928** I, 503). — Natriumsalz. Rote Plättchen. Ist im trocknen Zustand haltbar (W., R.).

Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid, 4-Nitro-thioanisol $C_7H_7O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$ (H 339; E I 159). *B.* In geringen Mengen bei der Einw. von Methylmercaptan auf 4-Chlor-1-nitro-benzol in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (HODGSON, HANDLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 436 T; *C.* **1928** I, 330). — $D_4^{80,1}$: 1,2391; $n_\alpha^{80,1}$: 1,6259; $n_D^{80,1}$: 1,6401 (BRAND, KRANZ, *J. pr.* [2] **115**, 162). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig: BRAND, *J. pr.* [2] **109**, 3. Unlöslich in Wasser (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2402). Die gelbe Farbe der Lösungen in Eisessig oder Alkohol wird durch konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure vertieft (BR.).

Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon $C_7H_7O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_3$ (E I 159). *B.* Beim Kochen von Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid mit Chromsäure in Eisessig (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2404). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 142,5°.

Äthyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid, 4-Nitro-thiophenetol $C_8H_9O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5$ (H 339; E I 159). *B.* Beim Erhitzen von Natrium-4-nitro-thiophenolat mit Äthylbromid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2402). — Unlöslich in Wasser.

[β-Chlor-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfid $C_8H_8O_2NClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid, besser von Thionylchlorid auf [β-Oxy-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfid in Dimethylanilin unter anfänglicher Kühlung (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1672). — Blaßgelbe Tafeln (aus Petroläther oder Methanol). F: 62°. D^{18}: 1,486. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Alkohol bei 75° und durch alkoh. Natronlauge bei 42° und 55° und der Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton bei 55°: B., B., *Soc.* **1927**, 1681, 1682, 1684. Liefert beim Kochen mit Piperidin und Alkohol [β-Piperidino-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfid und andere Produkte (B., B., *Soc.* **1927**, 1680).

[β-Brom-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfid $C_8H_8O_2NBrS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfid durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2403), oder durch Einw. von Phosphorpentabromid in Dimethylanilin anfangs unter Kühlung (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1672). — Blaßgelbe

Tafeln (aus Petroläther). Monoklin (B., B., *Soc.* **1927**, 1675). F: 58° (W., R.), 59° (B., B.). D^{16}: 1,742 (B., B.). Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Äther (B., B.).

[β-Jod-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfid $C_8H_8O_2NIS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Durch Erhitzen von [β-Brom-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfid mit etwas überschüssigem Natriumjodid in Aceton (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1673). — Blaßgelbe, monokline Tafeln (aus Methanol oder Petroläther). F: 67°. D^{17}: 1,938.

[β-Chlor-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfoxyd $C_8H_8O_3NClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Oxydation von [β-Chlor-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfid mit überschüssigem 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1672). — Nadeln (aus Petroläther oder verd. Essigsäure). F: 80°.

[β-Brom-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfoxyd $C_8H_8O_3NBrS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Oxydation von [β-Brom-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfid mit überschüssigem 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1673). — Nadeln (aus Petroläther oder verd. Essigsäure). F: 100°.

Äthyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon $C_8H_9O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon (S. 309) (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2405). — Plättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 138,5°.

Propyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid $C_9H_{11}O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog Äthyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid (S. 309) (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2402). — Braunes, schwach riechendes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter 5 mm Druck. D_{25}^{25}: 1,1963. Unlöslich in Wasser.

[γ-Chlor-propyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfid $C_9H_{10}O_2NClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_3H_6Cl$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf [γ-Oxy-propyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfid in Dimethylanilin anfangs unter Kühlung (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1672). — Blaßgelbe Nadeln (aus Petroläther oder Methanol). F: 50°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Alkohol bei 75° und durch alkoh. Natronlauge bei 42° und 55°: BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1681, 1682.

Propyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon $C_9H_{11}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon (S. 309) (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2405). — Plättchen (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 114°.

Isopropyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid $C_9H_{11}O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Äthyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid (S. 309) (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2402). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 44,5°. Unlöslich in Wasser.

Isopropyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon $C_9H_{11}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon (S. 309) (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2405). — Plättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 115,3°.

Butyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid $C_{10}H_{13}O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog Äthyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid (S. 309) (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2402). — Braunes, schwach riechendes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter 5 mm Druck. D_{25}^{25}: 1,1625. Unlöslich in Wasser.

Butyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon $C_{10}H_{13}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon (S. 309) (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2405). — Tafeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 56,4°.

Isobutyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid $C_{10}H_{13}O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Äthyl-[4-nitro phenyl]-sulfid (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2402). — Braunes, schwach riechendes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter 5 mm Druck. D_{25}^{25}: 1,1573. Unlöslich in Wasser.

Isobutyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon $C_{10}H_{13}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon (S. 309) (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2405). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 73°.

Isoamyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid $C_{11}H_{15}O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog Äthyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid (S. 309) (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2402). — Braunes, schwach riechendes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter 5 mm Druck. D_{25}^{25}: 1,1335. Unlöslich in Wasser.

Isoamyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon $C_{11}H_{15}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon (S. 309) (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2405). — Tafeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 62,5°.

Allyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid $C_9H_9O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylbromid und Natrium-4-nitro-thiophenolat in wäßr. Alkohol (FOSTER, REID, *Am. Soc.* **46**, 1939). — Tafeln. F: 38—39°.

Cyclohexyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid $C_{12}H_{15}O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Cyclohexylbromid und Natrium-4-nitro-thiophenolat in wäßr. Alkohol (FOSTER, REID, *Am. Soc.* **46**, 1939). — Nadeln. F: 56—57°.

4-Nitro-diphenylsulfid $C_{12}H_9O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$ (H 339). *B.* Bei der Umsetzung von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit Natrium-thiophenolat in Alkohol (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2403).

4.4'-Dinitro-diphenylsulfid $C_{12}H_8O_4N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4)_2S$ (H 339). *B.* Ausbeuten bei der Umsetzung von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit Natriumsulfid oder Natriumdisulfid in Wasser unter verschiedenen Bedingungen: HODGSON, WILSON, *Soc.* **127**, 441. — Orangefarbene Plättchen (aus Eisessig). F: 154° (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2409). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (W., R.).

4-Nitro-diphenylsulfon $C_{12}H_9O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (H 339; E I 159). *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-diphenylsulfid mit Chromsäure in 80%iger Essigsäure (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2405). — Plättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 142°.

4.4'-Dinitro-diphenylsulfon $C_{12}H_8O_6N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4)_2SO_2$ (H 340). F: 282° (GRANDMOUGIN, *C. r.* **174**, 170; WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2411). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedender 80%iger Essigsäure (W., R.).

[β-Oxy-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfid, Monothioäthylenglykol-S-[4-nitrophenyläther] $C_8H_9O_3NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei Einw. von Monothioäthylenglykol auf 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1668). Durch Erhitzen von 4-Nitro-thiophenol und β-Chlor-äthylalkohol in alkoh. Kalilauge (BENN., BERRY; WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2402). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig, Äther oder Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 59° (W., R.), 62° (BENN., BERRY). Unlöslich in Wasser (W., R.).

1.2-Bis-[4-nitro-phenylmercapto]-äthan, Dithioäthylenglykol-bis-[4-nitrophenyläther] $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (E I 159). F: 136° (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2409). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

1.2-Bis-[4-nitro-phenylsulfon]-äthan $C_{14}H_{12}O_8N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von 1.2-Bis-[4-nitro-phenylmercapto]-äthan mit Chromsäure in Eisessig (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2411). — Nadeln. F: 235° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in 80%iger Essigsäure. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure 1-[4-Amino-phenylmercapto]-2-[4-aminophenylsulfon]-äthan oder 1.2-Bis-[4-amino-phenylsulfin]-äthan.

β.β'-Bis-[4-nitro-phenylmercapto]-diäthylsulfid $C_{16}H_{16}O_4N_2S_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Beim Erhitzen von Natrium-4-nitro-thiophenolat mit β.β'-Dichlor-diäthylsulfid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2409). — Gelbe Plättchen (aus verd. Alkohol). F: 86,5°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

β.β'-Bis-[4-nitro-phenylmercapto]-diäthylsulfon $C_{16}H_{16}O_6N_2S_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Natrium-4-nitro-thiophenolat mit β.β'-Dichlor-diäthylsulfon in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2409). — Blaßgelbe Plättchen (aus Eisessig). F: 170°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

β.β'-Bis-[4-nitro-phenylsulfon]-diäthylsulfon $C_{16}H_{16}O_{10}N_2S_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Beim Kochen von β.β'-Bis-[4-nitro-phenylmercapto]-diäthylsulfid mit Chromsäure in Eisessig (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2411). — Nadeln. F: 235° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

[γ-Oxy-propyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfid $C_9H_{11}O_3NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-thiophenol und γ-Chlor-propylalkohol in alkoh. Kalilauge (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1671). — Blaßgelbe Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 41,5°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in Wasser.

1.3-Bis-[4-nitro-phenylmercapto]-propan $C_{15}H_{14}O_4N_2S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Natrium-4-nitro-thiophenolat mit Trimethylenbromid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2409). — Gelbe Plättchen (aus Eisessig). F: 110°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

1.3-Bis-[4-nitro-phenylsulfon]-propan $C_{15}H_{14}O_8N_2S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Beim Kochen von 1.3-Bis-[4-nitro-phenylmercapto]-propan mit Chromsäure in Eisessig (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2411). — Nadeln. F: 208°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Bis-[4-nitro-phenylmercapto]-methan $C_{13}H_{10}O_4N_2S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S)_2CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Natrium-4-nitro-thiophenolat mit Methylenjodid in verd. Alkohol auf 65—70° (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2409). — Olivgrüne Plättchen (aus Eisessig). F: 179°. Ziemlich leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

4-Nitro-1-rhodan-benzol, 4-Nitro-phenylrhodanid $C_7H_4O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CN$ (H 340; E I 160). *B.* Neben geringeren Mengen 2-Nitro-phenylrhodanid beim Nitrieren von Phenylrhodanid oder von 4-Jod-phenylrhodanid mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10° (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1378; CH., HIGGINBOTTOM, HUNTINGTON, *Soc.* **1930**, 33). Zur Bildung aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und Kaliumrhodanid in Gegenwart verschiedener Metallchloride vgl. KORCZYNSKI, *Bl.* [4] **29**, 286. — Krystalle (aus Alkohol). F: 133° (CH., C.). — Gibt bei weiterer Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 90° 2.4-Dinitro-phenylrhodanid (CH., C.).

Dithiokohlensäure-S.S-bis-[4-nitro-phenylester] $C_{13}H_8O_5N_2S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S)_2CO$. *B.* Bei der Umsetzung von Natrium-4-nitro-thiophenolat mit Phosgen (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2403). — Gelbes Pulver (aus 50%iger Essigsäure). F: 174,5°. Leicht löslich in Eisessig.

Trithiokohlensäure-bis-[4-nitro-phenylester], Bis-[4-nitro-phenyl]-trithiocarbonat $C_{13}H_8O_4N_2S_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S)_2CS$. *B.* Bei der Umsetzung von Natrium-4-nitro-thiophenolat mit Thiophosgen (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2403). — Braungelbes Pulver (aus 50%iger Essigsäure). F: 141°.

[4-Nitro-phenylmercapto]-essigsäure, S-[4-Nitro-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_7O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 340). F: 156—157° (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 303). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: 7×10^{-4} (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (B.; B., ROLLMANN, *B.* **62**, 2695).

4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_8O_4N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 340; E I 160). *B.* Zur Bildung aus 4-Chlor-1-nitro-benzol und Natriumdisulfid oder Natriumtrisulfid vgl. HODGSON, WILSON, *Soc.* **127**, 440; ELGERSMA, *R.* **48**, 754; MOORE, JOHNSON, *Am. Soc.* **58** [1936], 1093 Anm. 8. Bei der Umsetzung von 4-Brom-1-nitro-benzol mit Kaliumpentasulfid in Äther (THOMAS, RIDING, *Soc.* **125**, 2217). Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin durch Einw. von Natriumthiosulfat in Gegenwart von Salzen des Kobalts, Nickels oder Eisens (KORCZYNSKI, *Bl.* [4] **31**, 1184). — F: 180° (H., W.), 181° (E.; CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1378), 182° (SHUKLA, *J. indian Inst. Sci.* [A] **10**, 38; *C.* **1927** II, 2748)[1]). Der von BLANKSMA (*R.* **20**, 128) angegebene Umwandlungspunkt bei 134° wurde auch von ELGERSMA (vgl. a. SH.) beobachtet. — Wird von rauchender Salpetersäure zu 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) oxydiert (E.). Läßt sich entgegen der Angabe von LEUCKART, LUSTIG (*J. pr.* [2] **41** [1890], 199) mit Zink und Schwefelsäure nicht reduzieren (SH.). Beim Versetzen einer Lösung in siedendem Eisessig mit Zinn(II)-chlorid-Lösung entsteht 4.4'-Diamino-diphenyldisulfid (SH.).

Eine von THOMAS, RIDING (*Soc.* **125**, 2218) durch Einw. von Natriumäthylat und Ansäuern erhaltene Verbindung von 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid mit Äthylalkohol (F: 74°) war vermutlich 4-Nitro-thiophenol (BEILSTEIN-Redaktion).

4-Chlor-2-nitro-thiophenol, 4-Chlor-2-nitro-phenylmercaptan $C_6H_4O_2NClS$, s. nebenstehende Formel (H 341). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid mit Natriumsulfid und alkoh. Natronlauge (POLLAK, RIESZ, KAHANE, *M.* **49**, 218; BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 4; MAYER, HORST, *B.* **56**, 1422). — Das Natriumsalz liefert bei gelindem Erwärmen mit Chloressigsäure in Wasser S-[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-thioglykolsäure (P., R., K.).

SH
NO_2
Cl

Methyl-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-sulfid, 4-Chlor-2-nitro-thioanisol $C_7H_6O_2NClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot CH_3$ (H 341). *B.* Durch Einleiten von Methylmercaptan in die Lösung von 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol in alkoh. Kalilauge (HODGSON, HANDLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 435 T; *C.* **1928** I, 330). Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylmercaptan durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 4, 5 Anm. 1). Aus diazotiertem Methyl-[2-nitro-4-amino-phenyl]-sulfid nach SANDMEYER (O. FRANK, Dissert. [Gießen 1924]). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (HO., HA.), 132° (BR., GR.; FR.).

4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenylsulfid $C_{12}H_6O_4N_2Cl_2S = (O_2N \cdot C_6H_3Cl)_2S$ (H 341). *B.* Zur Bildung aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol und Alkalisulfid vgl. HODGSON, WILSON, *Soc.* **127**, 441. — F: 145—146° (H., W.). — Beim Erwärmen mit überschüssiger rauchender Salpetersäure und beim Einleiten von Chlor in Lösungen in wasserhaltigem Chloroform oder Eisessig entsteht 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenylsulfoxyd (RIESZ, *M.* **50**, 265, 266).

4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenylsulfoxyd $C_{12}H_6O_5N_2Cl_2S = (O_2N \cdot C_6H_3Cl)_2SO$. *B.* Entsteht aus 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenylsulfid beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Salpetersäure auf 150° (RIESZ, *M.* **50**, 265) und beim Einleiten von Chlor in

---

[1]) Niedrigere Schmelzpunkte beruhen nicht auf Existenz einer vermeintlichen (ELGERSMA; HODGSON, WILSON) zweiten Modifikation, sondern auf Beimengung von 4.4'-Dinitro-diphenylsulfid (BENNETT, YOULE, *Soc.* **1938**, 889).

Lösungen in wasserhaltigem Chloroform oder Eisessig (R.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 236°.

4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenylsulfon $C_{12}H_6O_6N_2Cl_2S = (O_2N \cdot C_6H_3Cl)_2SO_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid oder 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenylsulfoxyd mit überschüssiger rauchender Salpetersäure auf 150°, neben anderen Produkten (RIESZ, *M.* **50**, 265). — Blaßgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 176°. Löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin, unlöslich in Wasser. Löst sich in alkoh. Lauge unter Zersetzung mit tiefblauer Farbe.

4-Chlor-2-nitro-1-rhodan-benzol, 4-Chlor-2-nitro-phenylrhodanid $C_7H_3O_2N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot CN$ (E I 161). *B.* Bei der Nitrierung von 4-Chlor-phenylrhodanid mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10° (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1380). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116,5°.

[4-Chlor-2-nitro-phenylmercapto]-essigsäure, S-[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-thioglykolsäure $C_8H_6O_4NClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Chlor-2-nitro-thiophenols und Chloressigsäure in Wasser auf dem Wasserbad (POLLAK, RIESZ, KAHANE, *M.* **49**, 218). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 209—210°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzin. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° 5.5'-Dichlor-7.7'-dinitro-thioindigo (Syst. Nr. 2769). Gibt mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in heißem Eisessig [4-Chlor-2-nitro-phenylsulfon]-essigsäure, mit Zinkstaub in siedendem Eisessig 6-Chlor-3-oxo-2.3-dihydro-[benzo-1.4-thiazin].

[4-Chlor-2-nitro-phenylsulfon]-essigsäure $C_8H_6O_6NClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus S-[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-thioglykolsäure und 30%igem Wasserstoffperoxyd in heißem Eisessig (POLLAK, RIESZ, KAHANE, *M.* **49**, 219). — Nadeln (aus Wasser). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Benzin und Äther.

β-[4-Chlor-2-nitro-phenylmercapto]-propionsäure, S-[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-thiohydracrylsäure $C_9H_8O_4NClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von β-chlor-propionsaurem Natrium auf 4-Chlor-2-nitro-thiophenol in wäßrig-alkoholischer Lösung (MAYER, HORST, *B.* **56**, 1422). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 158—159°.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_4NClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 77° (MAYER, HORST, *B.* **56**, 1422).

[4-Chlor-2-nitro-phenylsulfon]-propionsäure $C_9H_8O_6NClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus S-[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-thiohydracrylsäure mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung (MAYER, HORST, *B.* **56**, 1423). — Blättchen (aus Alkohol). F: 183—184°.

4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_6O_4N_2Cl_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$ (H 341; E I 162). *B.* Zur Bildung aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit Alkalipolysulfiden vgl. HODGSON, WILSON, *Soc.* **127**, 443; ELGERSMA, *R.* **48**, 757. Durch Umsetzung von 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid mit Hydrazobenzol in kaltem Äther oder mit 9.10-Dihydro-phenazin in siedendem Benzol (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESZ, *M.* **48**, 655). Beim Kochen von [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-p-toluol-sulfonyl-disulfid mit β-Naphthol-natrium in Alkohol, neben anderen Produkten (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1387). Durch Einw. von Hydroxylamin oder Phenylhydrazin auf die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 671) in Alkohol oder Essigsäure (G.-F., R., *M.* **47**, 61). — F: 212,8° (E.).

Cl·⟨ ⟩·S·N:⟨ ⟩:O (NO₂ am ersten Ring)

Fast unlöslich in Methanol und Petroläther, schwer löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton, leichter in Toluol und Xylol (E.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (H., H.).

Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure auf 150° außer 4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (BLANKSMA, *R.* **20** [1901], 131) 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenylsulfon (RIESZ, *M.* **50**, 265). Beim Einleiten von Chlor in die Suspension in feuchtem Eisessig entsteht 4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (R.). Gibt mit Zinkstaub in siedendem Eisessig 4-Chlor-2-amino-thiophenol (POLLAK, RIESZ, KAHANE, *M.* **49**, 218). Bei der Reduktion mit Zink und Eisessig-Salzsäure und nachfolgendem Erhitzen des mit Natriumacetat oder Kalk abgeschiedenen Zinkmercaptids mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad erhält man 5-Chlor-2-methyl-benzthiazol (SCHULOFF, POLLAK, RIESZ, *B.* **61**, 2540); dieses entsteht auch beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Zinkstaub (KÖNIG, *B.* **61**, 2068). Liefert beim Erhitzen mit Natriumsulfid und alkoh. Natronlauge 4-Chlor-2-nitro-thiophenol (POLLAK, RIESZ, KAHANE, *M.* **49**, 218). Beim Kochen mit wäßr. Natriumsulfid-Lösung bildet sich 4-Chlor-2-amino-thiophenol (HAUSER, *Helv.* **11**, 200, 205).

[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-schwefelchlorid $C_6H_3O_2NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SCl$ (E I 162). Absorptionsspektrum in Chloroform: GEBAUER-FÜLNEGG, *Am. Soc.* **49**, 2272. — Gibt mit dem Kaliumsalz der Toluol-thiosulfonsäure-(4) in trocknem Äther [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-p-toluolsulfonyl-disulfid (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1386). Liefert mit aromatischen

Monoaminen in Äther Verbindungen vom Typus $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot S\cdot NH\cdot R$ (R = C_6H_5 usw.), mit aromatischen Diaminen Verbindungen $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot S\cdot NH\cdot R'\cdot NH\cdot S\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$ (R' = C_6H_4 usw.); bei der Umsetzung mit o-Phenylendiamin entsteht daneben 2.3-Diamino-phenazin (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESZ, *M.* **47**, 59; **48**, 650; **49**, 34, 223; G.-F., RIESZ, *Am. Soc.* **49**, 1363). Liefert mit Hydrazobenzol in kaltem Äther 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyl-disulfid, Azobenzol und Benzidin; mit 9.10-Dihydrophenazin in siedendem Benzol entstehen Bis-[9.10-dihydro-phenazinyl-(9)], Phenazin und 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyl-disulfid (G.-F., R., *M.* **48**, 655).

Methyl-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-sulfid, 5-Chlor-2-nitro-thioanisol $C_7H_6O_2NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Methylmercaptan auf 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol in alkoh. Kaliumcarbonat-Lösung oder auf 2.4-Dichlor-1-nitro-benzol in alkoh. Natronlauge (HODGSON, HANDLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 436 T; *C.* **1928** I, 330). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°. Mäßig löslich in Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rötlichbrauner, beim Erwärmen grüner, beim Verdünnen bräunlichgelber Farbe, in Oleum unter gleichen Bedingungen mit blauer, blauschwarzer und orangeroter Farbe, in Chlorsulfonsäure mit tiefvioletter, blauer und bräunlichgelber Farbe. — Liefert bei der Einw. von Natriummethylat in Methanol 6-Nitro-3-methoxy-thioanisol.

[Strukturformel: Benzolring mit $S\cdot CH_3$, NO_2, Cl]

5.5'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_6O_4N_2Cl_2S_2$ = $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$ (H 341). F: 171—172° (ELGERSMA, *R.* **48**, 760). — Wird von rauchender Salpetersäure zu 5-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) oxydiert.

4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-diphenylsulfon $C_{12}H_6O_6N_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formel (H 341). Gibt mit Piperidin in der Kälte eine gelbe Färbung, in der Wärme 3.3'-Dinitro-4.4'-dipiperidino-diphenyl-sulfon (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1927**, 1117).

[Strukturformel: $Cl\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot Cl$]

4-Chlor-3-nitro-1-rhodan-benzol, 4-Chlor-3-nitro-phenylrhodanid $C_7H_3O_2N_2ClS$ = $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 2-Nitro-4-rhodan-anilin beim Ersatz der Diazogruppe durch Chlor in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1373, 1374). Aus diazotiertem 4-Chlor-3-nitro-anilin durch Umsetzen mit Kaliumrhodanid bei Gegenwart von Kupfer(I)- oder Eisen(III)-rhodanid (CH., P.). — Blaßgelbe Nadeln. F: 63°.

[2-Chlor-4-nitro-phenyl]-schwefelchlorid $C_6H_3O_2NCl_2S$, Formel I. Darstellung durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2.2'-Dichlor-4.4'-dinitro-diphenyl-disulfid in Tetrachlorkohlenstoff: HUBACHER, *Org. Synth.* **15** [1935], 46. — F: 95—97°.

Methyl-[3-chlor-4-nitro-phenyl]-sulfid, 3-Chlor-4-nitro-thioanisol $C_7H_6O_2NClS$, Formel II. *B.* Aus 4-Nitro-3-amino-thioanisol nach SANDMEYER (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1926**, 166). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 61°. Langsam flüchtig mit Wasserdampf.

[Strukturformeln I. (SCl, Cl, NO_2), II. ($S\cdot CH_3$, Cl, NO_2), III. (NO_2, Cl; $Cl\cdot C_6H_2\cdot S\cdot S\cdot C_6H_2\cdot Cl$), IV. (Cl, NO_2; $Cl\cdot C_6H_2\cdot S\cdot S\cdot C_6H_2\cdot Cl$), V. (SH, NO_2, Br)]

I. II. III. IV. V.

4.5.4'.5'-Tetrachlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_4O_4N_2Cl_4S_2$, Formel III (H 342). Versuche zur Überführung in ein Mercaptobenzthiazol-Derivat: TEPPEMA, SEBRELL, *Am. Soc.* **49**, 1758.

4.6.4'.6'-Tetrachlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_4O_4N_2Cl_4S_2$, Formel IV (H 342). Liefert bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfid-Lösung in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff 4.6-Dichlor-2-amino-thiophenol (TEPPEMA, SEBRELL, *Am. Soc.* **49**, 1758).

4-Brom-2-nitro-thiophenol, 4-Brom-2-nitro-phenylmercaptan $C_6H_4O_2NBrS$, Formel V (H 342). *B.* Bei der Einw. von alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung auf 4-Brom-2-nitro-phenylrhodanid (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1379). — Läßt sich zu 4.4'-Dibrom-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid oxydieren.

4-Brom-2-nitro-1-rhodan-benzol, 4-Brom-2-nitro-phenylrhodanid $C_7H_3O_2N_2BrS$ = $O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot S\cdot CN$. *B.* Bei der Nitrierung von 4-Brom-phenylrhodanid mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10° (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1379). Aus diazotiertem 4-Brom-2-nitro-anilin, Kupfer(I)-rhodanid und Kaliumrhodanid in Wasser (CH., C.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. — Wird durch alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung in 4-Brom-2-nitro-thiophenol übergeführt.

4.4'-Dibrom-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_6O_4N_2Br_2S_2 = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$ (H 342). *B.* Bei der Oxydation von 4-Brom-2-nitro-thiophenol (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1379).

4-Chlor-4'-brom-3.3'-dinitro-diphenylsulfon $C_{12}H_6O_6N_2ClBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von 4-Chlor-4'-brom-diphenylsulfon mit Salpeterschwefelsäure unter Erwärmen (GROVES, TURNER, *Soc.* **1929**, 511). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 219° (korr.). — Gibt mit siedendem Piperidin 3.3'-Dinitro-4.4'-dipiperidino-diphenylsulfon.

Br·⟨ ⟩·SO₂·⟨ ⟩·Cl (NO₂, NO₂)

4-Brom-3-nitro-1-rhodan-benzol, 4-Brom-3-nitro-phenylrhodanid $C_7H_3O_2N_2BrS = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 2-Nitro-4-rhodan-anilin beim Ersatz der Diazogruppe durch Brom bei Gegenwart von Kupfer(I)-bromid (CHALLENGER, PETERS *Soc.* **1928**, 1373, 1374). Aus diazotiertem 4-Brom-3-nitro-anilin und Kaliumrhodanid bei Gegenwart von Kupfer(I)-rhodanid in schwefelsaurer Lösung (CH., C.). — Blaßgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 83°.

2.4-Dinitro-thiophenol, 2.4-Dinitro-phenylmercaptan $C_6H_4O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel (H 342; E I 162). *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Thioharnstoff in Alkohol auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (GIUA, RUGGERI, *G.* **53**, 344). Beim Erwärmen von S-[2.4-Dinitro-phenyl]-isothioharnstoff-hydrochlorid mit Alkalilauge (TAYLOR, DIXON, *Soc.* **125**, 247). — Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 131—132° (G., R.).

SH, NO₂, NO₂

Methyl-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid, 2.4-Dinitro-thioanisol $C_7H_6O_4N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_3$ (H 343; E I 162). *B.* Durch Einleiten von Methylmercaptan in die Lösung von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in alkoh. Kaliumcarbonat-Lösung (HODGSON, HANDLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 435 T; *C.* **1928** I, 330).

[β-Chlor-äthyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid $C_8H_7O_4N_2ClS = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Schmelzen von [β-Oxy-äthyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid mit Phosphorpentachlorid (BENNETT, WHINCOP, *Soc.* **119**, 1864). — Tiefgelbe Plättchen (aus Methanol). F: 97°. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure [β-Chlor-äthyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfoxyd.

[β-Brom-äthyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid $C_8H_7O_4N_2BrS = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid und Phosphortribromid in Benzol (BENNETT, WHINCOP, *Soc.* **119**, 1864). — Gelbe Plättchen (aus Petroläther). F: 91—92°. Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure [β-Brom-äthyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfoxyd.

[β-Chlor-äthyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfoxyd $C_8H_7O_5N_2ClS = (O_2N)_2C_6H_3\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Oxydation von [β-Chlor-äthyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid mit rauchender Salpetersäure (BENNETT, WHINCOP, *Soc.* **119**, 1864). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 123°.

[β-Brom-äthyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfoxyd $C_8H_7O_5N_2BrS = (O_2N)_2C_6H_3\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br$. *B.* Bei der Oxydation von [β-Brom-äthyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid mit rauchender Salpetersäure (BENNETT, WHINCOP, *Soc.* **119**, 1864). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136°.

2.4-Dinitro-diphenylsulfid $C_{12}H_8O_4N_2S = C_6H_5\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Verreiben von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Kaliumthiophenolat (BOGERT, EVANS, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 301; *C.* **1926** I, 3222). — Blaßgelbe Nadeln (aus Aceton oder Benzol + Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylsulfid $C_{12}H_6O_8N_4S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 343; E I 163). *B.* Als Nebenprodukt beim Kochen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Kaliumrhodanid in Methanol oder von 2.4-Dinitro-phenylrhodanid mit Anilin in Alkohol (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1380). Bei der Umsetzung von überschüssigem 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Thioharnstoff in Gegenwart von Natriumacetat, Thiosemicarbazid oder Thiocarbanilid in Alkohol auf dem Wasserbad (GIUA, RUGGERI, *G.* **53**, 344; TALEN, *R.* **47**, 788; GIUA, PETRONIO, *G.* **55**, 669). Zur Bildung aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Alkalixanthogenat vgl. TALEN, *R.* **47**, 787. — F: 192—193° (GIUA, RUGGERI, *G.* **53**, 344; G., PETRONIO, *G.* **55**, 669), 195° (CH., C.; TA.).

[β-Oxy-äthyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid, Monothioäthylenglykol-S-[2.4-dinitro-phenyl-äther] $C_8H_8O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Monothioäthylenglykol in Natriumäthylat-Lösung unter allmählichem Erwärmen (BENNETT, WHINCOP, *Soc.* **119**, 1863). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol. — Zersetzt sich

beim Erhitzen mit konz. Kalilauge, dabei entsteht wenig Diäthylendisulfid. Gibt beim Schmelzen mit Phosphorpentachlorid [β-Chlor-äthyl]-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid.

2.4-Dinitro-1-rhodan-benzol, 2.4-Dinitro-phenylrhodanid $C_7H_3O_4N_3S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CN$ (H 343; E I 163). *B.* Beim Kochen von 1.2.4-Trinitro-benzol mit Kaliumrhodanid in Alkohol (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1380). Zur Bildung aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und Kaliumrhodanid (H 343) vgl. CH., C. Bei der Nitrierung von 4-Nitro-phenylrhodanid mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 90° (CH., C., *Soc.* **125**, 1378). — F: 138—139°. — Gibt beim Erwärmen mit Anilin ein rotes Additionsprodukt, das gegen Petroläther beständig ist, aber von kaltem Methanol zerlegt wird; beim Kochen mit Anilin in Alkohol erhält man 2.4-Dinitro-diphenylamin, 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylsulfid und -disulfid und Phenylthioharnstoff.

S-[2.4-Dinitro-phenyl]-isothioharnstoff $C_7H_6O_4N_4S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C(NH_2):NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei mehrtägiger Einw. von Thioharnstoff auf 1 Mol 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in kaltem Aceton (TAYLOR, DIXON, *Soc.* **125**, 246). — $C_7H_6O_4N_4S + HCl$. Nadeln. F: ca. 152—153° (Zers.). Bei der Behandlung mit warmer Alkalilauge entsteht 2.4-Dinitro-thiophenol. — Pikrat $C_7H_6O_4N_4S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 192—193° (unkorr.; Zers.). Explodiert beim Erhitzen über freier Flamme.

2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyldisulfid $C_{12}H_6O_8N_4S_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 344; E I 163). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Kaliumrhodanid in Methanol oder von 2.4-Dinitro-phenylrhodanid mit Anilin in Alkohol (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1380). Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol bei der Einw. von Thioharnstoff in siedendem Alkohol, heißem Eisessig oder siedendem Aceton (TAYLOR, DIXON, *Soc.* **125**, 246; TALEN, *R.* **47**, 788; GIUA, RUGGERI, *G.* **53**, 344), von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff in Alkohol oder Aceton (T., D.) oder von Natriumäthylxanthogenat in Alkohol (T.). — Darstellung aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumdisulfid in Alkohol: TEPPEMA, SEBRELL, *Am. Soc.* **49**, 1755; ELGERSMA, *R.* **48**, 757. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.4-Diamino-thiophenol, das sich mit Schwefelkohlenstoff zu 5-Amino-2-mercapto-benzthiazol umsetzt (TE., S.). Beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol entsteht 2.2'-Dinitro-4.4'-diamino-diphenyldisulfid (FRIES, *A.* **454**, 258).

2.4-Dinitro-phenyl-schwefelchlorid $C_6H_3O_4N_2ClS = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot SCl$. *B.* Neben Benzoylchlorid bei der Einw. von trocknem Chlor auf Thiobenzoesäure-S-[2.4-dinitro-phenylester] in warmem Tetrachlorkohlenstoff (FRIES, *A.* **454**, 258). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyldisulfid in Nitrobenzol (HUBACHER, *Org. Synth.* **15** [1935], 46). — Gelbe Prismen (aus Benzol + Benzin oder aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 99° (FR.), 94—95° (HU.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Benzin (FR.). — Die alkoh. Suspension gibt mit Natronlauge eine rotbraune Färbung (FR.).

2.4.6-Trinitro-thiophenol, 2.4.6-Trinitro-phenylmercaptan, Thiopikrinsäure $C_6H_3O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel (H 344). Das Natriumsalz entsteht anscheinend bei der Einw. von siedender Natriumisoamylat-Lösung auf Dipikrylsulfid (THOMAS, BATHIAT, GÉNET, *C. r.* **178**, 1289). — $NaC_6H_2O_6N_3S$. Gelb. Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Aceton. Liefert beim Lösen in Säuren Pikrinsäure. Löst sich in Wasser unter Zersetzung mit roter Farbe, die auf Zusatz von Säuren in Gelb übergeht.

SH
O_2N · · NO_2
NO_2

2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenylsulfid, Dipikrylsulfid $C_{12}H_4O_{12}N_6S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (H 344; E I 163). *B.* Zur Bildung aus Pikrylchlorid und Natriumthiosulfat (E I 163) vgl. VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 158. Beim Behandeln von Pikrylchlorid mit Thioharnstoff in Gegenwart von Calciumcarbonat in Alkohol, neben geringen Mengen anderer Produkte (GIUA, DE FRANCISCIS, *Ann. Chim. applic.* **15**, 139, 144; *C.* **1926** I, 225; GIUA, *Giorn. Chim. ind. appl.* **6**, 166; *C.* **1924** II, 1543; vgl. a. TAYLOR, DIXON, *Soc.* **125**, 248) oder mit N.N'-Diphenyl-thioharnstoff in siedendem Alkohol, neben anderen Verbindungen (TAYLOR, DIXON, *Soc.* **125**, 249). — Rhombisch bipyramidale gelbe Krystalle (aus Aceton oder Eisessig) (GIUA, DE FRANCISCIS, *Ann. Chim. applic.* **15**, 139). Schmilzt bei 213°, wird wieder fest und schmilzt erneut bei 234° (Maquennescher Block) (ROCHE, THOMAS, *C. r.* **176**, 587); F: 231—232° (G., DE FR.), 233—234° (korr.) (VAN D., VAN L.). Thermische Analyse der binären Systeme mit 2.4.6-Trinitro-toluol (Eutektikum, F: 78,3° bei 13,5% Dipikrylsulfid): R., TH.; vgl. a. CHAUMEIL, TH., *C. r.* **176**, 1325; mit 2.4.6-Trinitro-anisol (Eutektikum, F: ca. 62,5° bei 13% Dipikrylsulfid): CH., TH. — Schlag- und Stoßempfindlichkeit: VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 174. Explosionstemperatur: VAN D., VAN L., *R.* **39**, 170; vgl. ROCHE, THOMAS, *C. r.* **176**, 587. Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge in der Kälte Äthylpikryläther und die Kaliumsalze der Pikrinsäure und der Pikramidsäure; in der Wärme erhält man außerdem noch Ammoniak und 2.4-Dinitro-phenolkalium (THOMAS, BATHIAT, GÉNET, *C. r.* **178**, 1288). Beim Kochen mit Natriumisoamylat-Lösung erhält man Isoamylpikryläther und das Natriumsalz der Thiopikrinsäure(?) (TH., B., GÉ.).

2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenylsulfon, Dipikrylsulfon $C_{12}H_4O_{14}N_6S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (E I 163). Schlag- und Stoßempfindlichkeit: VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 174. Explosionstemperatur: VAN D., VAN L., *R.* **39**, 170.

S-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-isothioharnstoff, S-Pikryl-isothioharnstoff $C_7H_5O_6N_5S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot S \cdot C(NH_2){:}NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von 1 Mol Pikrylchlorid auf eine Suspension von Thioharnstoff in kaltem Aceton (TAYLOR, DIXON, *Soc.* **125**. 248). — Pikrat $C_7H_5O_6N_5S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 149—150°.

Bis-[2.4.6-trinitro-phenyl]-disulfid, Dipikryldisulfid $C_{12}H_4O_{12}N_6S_2 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Entsteht wahrscheinlich neben Dipikrylsulfid bei der Umsetzung von Pikrylchlorid mit Thioharnstoff in Gegenwart von Calciumcarbonat in Alkohol (GIUA. *Atti Congr. naz. Chim. Ind.* **1924**, 373; *C.* **1925** I. 2483).

Selenanalogon des Phenols und seine Derivate.

Selenophenol, Phenylselenmercaptan $C_6H_6Se = C_6H_5 \cdot SeH$ (H 345; E I 164). Zur Bildung aus Phenylmagnesiumbromid und Selen nach TABOURY (H 345) vgl. FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1184.

Methylphenylselendihydroxyd $C_7H_{10}O_2Se = C_6H_5 \cdot Se(OH)_2 \cdot CH_3$ bzw. **Methylphenylselenoxyd** $C_7H_8OSe = C_6H_5 \cdot SeO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von feuchtem Silberoxyd auf das Dibromid (s. u.) (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2301). — Öl. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 185° oder auf 100° unter 15 mm Druck unter Bildung von Methylphenylselenid, Diphenyldiselenid und Formaldehyd.

Methylphenylselendichlorid $C_7H_8Cl_2Se = C_6H_5 \cdot SeCl_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylphenylselenid (H 345) durch Einw. von Chlor in Äther oder durch Oxydation mit Permanganat in verd. Essigsäure und nachfolgende Sättigung mit Chlorwasserstoff (FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1185, 1187). Farblose Krystalle (aus Xylol). F: 122° (Zers.). — Methylphenylselendibromid $C_7H_8Br_2Se = C_6H_5 \cdot SeBr_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Methylphenylselenid in Schwefelkohlenstoff (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2294, 2300). Gelbe Nadeln. F: 115—116° (Zers.); zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Methylbromid und Phenylselenbromid. Löst sich in Wasser zu ca. 6%. — Methylphenylselenbromjodid $C_7H_8BrISe = C_6H_5 \cdot SeBrI \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Kaliumjodid-Lösung auf das Dibromid in der Kälte (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2294, 2301). Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 85° (Zers.). Gibt beim Erhitzen auf 100° Methyljodid und Phenylselenbromid. — Methylphenylselendijodid $C_7H_8I_2Se = C_6H_5 \cdot SeI_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Kaliumjodid-Lösung auf das Dibromid bei 40° (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2294, 2301). Purpurrote Prismen (aus Alkohol). F: 69—71°. — Methylphenylselenoxynitrat $C_7H_9O_4NSe = C_6H_5 \cdot Se(OH)(NO_3) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von heißer rauchender Salpetersäure auf Methylphenylselenid oder durch Lösen von Methylphenylselendichlorid in konz. Salpetersäure (FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1185). Nadeln oder Tafeln (aus Salpetersäure). F: 97°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd und Bildung von Diphenyldiselenid.

Äthylphenylselenid $C_8H_{10}Se = C_6H_5 \cdot Se \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Selenophenols und Äthylbromid in siedendem Alkohol (FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1184). — Kp: 214—216° (F., B.). — Liefert mit rauchender Salpetersäure Äthylphenylselenoxynitrat (F., B.). Zersetzt sich bei der Einw. von Chlor in Äther; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Essigsäure und folgenden Sättigung mit Chlorwasserstoff erhält man Äthylphenylselendichlorid (F., B.). Liefert bei längerer Einw. von Bromessigsäure in Gegenwart von etwas Äther Se-Phenyl-selenoglykolsäure (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2302).

Äthylphenylselendihydroxyd $C_8H_{12}O_2Se = C_6H_5 \cdot Se(OH)_2 \cdot C_2H_5$ bzw. **Äthylphenylselenoxyd** $C_8H_{10}OSe = C_6H_5 \cdot SeO \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von feuchtem Silberoxyd auf das Dibromid (s. u.) (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2296). — Zersetzt sich beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure in Diphenyldiselenid und andere Produkte.

Äthylphenylselendichlorid $C_8H_{10}Cl_2Se = C_6H_5 \cdot SeCl_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von Äthylphenylselenid mit Kaliumpermanganat in verd. Essigsäure und nachfolgende Sättigung mit Chlorwasserstoff (FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1186). Farblose Krystalle (aus Äther). F: 64—65°. Unreines Äthylphenylselendichlorid zersetzt sich schnell beim Aufbewahren im Exsiccator. — Äthylphenylselendibromid $C_8H_{10}Br_2Se = C_6H_5 \cdot SeBr_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Äthylphenylselenid in Schwefelkohlenstoff (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2295, 2302). Hellrote Prismen (aus Äther). F: 84°. Gibt beim Erhitzen auf 130° Äthylbromid und Phenylselenbromid. — Äthylphenylselenoxynitrat $C_8H_{11}O_4NSe = C_6H_5 \cdot Se(OH)(NO_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylphenylselenid und heißer rauchender Salpetersäure (FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1185). Öl. Löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Zersetzt sich bei der Destillation unter 3 mm Druck bei 110°. Bei höherer

Temperatur erfolgt Zersetzung unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd und Bildung von Diphenyldiselenid.

Isoamylphenylselenid $C_{11}H_{16}Se = C_6H_5\cdot Se\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Selenophenols und Isoamylbromid in siedendem Alkohol (FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1184). — Kp_3: 105°. — Zersetzt sich bei der Einw. von Chlor in Äther.

Isoamylphenylselendihydroxyd $C_{11}H_{18}O_2Se = C_6H_5\cdot Se(OH)_2\cdot C_5H_{11}$ bzw. **Isoamylphenylselenoxyd** $C_{11}H_{16}OSe = C_6H_5\cdot SeO\cdot C_5H_{11}$. — Isoamylphenylselendichlorid $C_{11}H_{16}Cl_2Se = C_6H_5\cdot SeCl_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Oxydation von Isoamylphenylselenid mit Kaliumpermanganat in verd. Essigsäure und folgende Sättigung mit Chlorwasserstoff (FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1186). Krystalle (aus Alkohol). F: 80°. — Isoamylphenylselenoxynitrat $C_{11}H_{17}O_4NSe = C_6H_5\cdot Se(OH)(NO_3)\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamylphenylselenid und heißer rauchender Salpetersäure (FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1185). Öl. Löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Zersetzt sich weit oberhalb 100° unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd und Bildung von Diphenyldiselenid. Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Sodalösung und mit Chlorwasserstoff in Benzol Benzolseleninsäure.

Diphenylselenid $C_{12}H_{10}Se = (C_6H_5)_2Se$ (H 345; E I 164). *B.* Durch vorsichtiges Erwärmen von Diselendibromid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff (LOEVENICH, SIPMANN, *J. pr.* [2] **124**, 130). Beim Erwärmen von Benzol mit Selendioxyd und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (LYONS, BRADT, *B.* **60**, 60). Aus dem Natriumsalz des Selenophenols und Brombenzol in siedendem Butylalkohol (FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1184). Zur Bildung aus Benzoldiazoniumchlorid und Kaliumpolyselenid nach SCHOELLER, *B.* **52**, 1517 vgl. SCHOELLER, D.R.P. 319164; *C.* **1920** IV, 15; *Frdl.* **13**, **943**; LEICESTER, BERGSTROM, *Am. Soc.* **51**, 3589; L., *Org. Synth.* **18** [1938], 27. — Kp: 301—303° (LYONS, BRADT), 303° (FOSTER, BROWN); Kp_{17}: 168—170° (HENLEY, SUGDEN, *Soc.* **1929**, 1063); Kp_{14}: 164—165° (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **124**, 116). D: zwischen 15,5° (1,359) und 77,5° (1,298) und Oberflächenspannung zwischen 16,5° (44,81 dyn/cm) und 79,5° (37,84 dyn/cm): H., S. Parachor: H., S. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettblau infolge Oxydationswirkung der Schwefelsäure (DILTHEY, Mitarb.). — Liefert mit überschüssigem Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 4.4'-Diacetyl-diphenylselenid; reagiert analog mit Benzoylchlorid (DI., Mitarb.).

$2C_{12}H_{10}Se + PdCl_2$. Orangerote Krystalle (aus Chloroform + Benzol + Aceton). F: 181° bis 182° (FRITZMANN, *Z. anorg. Ch.* **133**, 125). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — $2C_{12}H_{10}Se + PdBr_2$. F: 197°; färbt sich vor dem Schmelzen dunkel (FR.).

Diphenylselenoxyd $C_{12}H_{10}OSe = (C_6H_5)_2SeO$ (H 345). *B.* Durch Oxydation von Diphenylselenid mit 30%igem Wasserstoffperoxyd (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2303) oder mit Kaliumpermanganat in verd. Essigsäure (FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1186). Durch Einw. von Natronlauge auf Diphenylselendichlorid (LYONS, BRADT, *B.* **60**, 61) oder von Sodalösung auf Diphenylselenoxynitrat (F., B., *Am. Soc.* **50**, 1184). — Krystalle (aus Benzol). F: 106—108° (F., B.), 108° (HENLEY, SUGDEN, *Soc.* **1929**, 1064), 112° (LY., BRADT), 113—114° (EDW., Mitarb.). Dichte D: zwischen 116,0° (1,382) und 147,5° (1,335) und Oberflächenspannung zwischen 121,0° (42,32 dyn/cm) und 151,5° (39,31 dyn/cm): H. S. Parachor: H., S.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2121. Löslich in kaltem Wasser zu 2,2% (EDWARDS, Mitarb.).

Diphenylselendichlorid $C_{12}H_{10}Cl_2Se = (C_6H_5)_2SeCl_2$ (H 346). *B.* Aus Diphenylselenid durch aufeinanderfolgende Einw. von konz. Salpetersäure und konz. Salzsäure (LEICESTER, BERGSTROM, *Am. Soc.* **51**, 3589; LEI., *Org. Synth.* **18** [1938], 30) oder durch Einw. von Chlor in Äther (FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1187). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Benzol mit Selendioxyd und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (LYONS, BRADT, *B.* **60**, 60). Gelbliche Nadeln (aus Chlorwasserstoff enthaltendem absol. Alkohol). F: 183—183,5°; Krystalle mit $2C_2H_6O$ (aus Aceton), F: 127,8—127,9° (LYONS, BRADT); Krystalle (aus Xylol); F: 142° (Zers.) (FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1186). Unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Äther, löslich in Wasser, Alkohol, Aceton sowie verd. Salzsäure und verd. Essigsäure (LY., BRADT). Liefert mit Benzol und Aluminiumchlorid Triphenylselenoniumchlorid (LEI., BE.). — Diphenylselendibromid $C_{12}H_{10}Br_2Se = (C_6H_5)_2SeBr_2$ (H 346). *B.* Durch Einw. von Bromwasserstoffsäure auf Diphenylselenoxyd (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2302). Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 154°. Liefert beim Erhitzen 4-Brom-diphenylselenid und wenig 4.4'-Dibromdiphenylselenid. — Diphenylselenoxynitrat $C_{12}H_{11}O_4NSe = (C_6H_5)_2Se(OH)\cdot NO_3$. *B.* Aus Diphenylselenid und rauchender Salpetersäure (FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1185). Nadeln. F: 97°. Liefert bei der Einw. von Sodalösung Diphenylselenoxyd.

Triphenylselenoniumhydroxyd $C_{18}H_{16}OSe = (C_6H_5)_3Se\cdot OH$. — Chlorid $C_{18}H_{15}Se\cdot Cl$. *B.* Aus Diphenylselendichlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Eiskühlung (LEICESTER, BERGSTROM, *Am. Soc.* **51**, 3590; L., *Org. Synth.* **18** [1938], 30). Krystalle

(aus Methyläthylketon). F: 230° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aceton, unlöslich in Äther. Gibt beim Aufbewahren an feuchter Luft oder beim Umkrystallisieren aus feuchten Lösungsmitteln ein Dihydrat, das bei 100° das Wasser abgibt. Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Diphenylselenid und Chlorbenzol. — Bromid $C_{18}H_{15}Se \cdot Br$. *B.* Beim Kochen des Chlorids mit Äthylenbromid (L., B.). Krystalle (aus Methyläthylketon). F: 236° (korr.; Zers.). Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Brombenzol und Diphenylselenid. — Jodid $C_{18}H_{15}Se \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 237,5° (korr.; Zers.) (L., B.). Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Jodbenzol und Diphenylselenid. Färbt sich am Licht langsam gelb. — Dichromat $(C_{18}H_{15}Se)_2Cr_2O_7$. Krystalle (aus verd. Säuren). F: 238° (Zers.). (L., B.). — Nitrat $C_{18}H_{15}Se \cdot NO_3$. Krystalle (aus Methyläthylketon). F: 107—108° (L., B.). — Pikrat $C_{18}H_{15}Se \cdot C_6H_2O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 141—142°. (L., B.)

Phenylselenocyanat, Phenylselencyanid, Phenylcyanselenid $C_7H_5NSe = C_6H_5 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem Anilin und Kaliumselenocyanat in essigsaurer Lösung (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1368). Aus Triphenylwismut und Cyantriselenid $Se_3(CN)_2$ in trocknem Chloroform, neben anderen Produkten (CH., P., HALÉVY, *Soc.* **1926**, 1652). Durch Einw. von 2 Mol Kaliumselenocyanat auf 1 Mol Triphenylwismutdichlorid in Petroläther, neben anderen Produkten (CH., P., H.). — Blaßgelbes Öl. Kp_{10}: 134°; Kp: 250° (CH., P.). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) bei —5° 4-Nitro-phenylselenocyanat und geringe Mengen 2-Nitro-phenylselenocyanat (CH., COLLINS, *Soc.* **125**, 1380, Anm.; CH., P.; CH., P., H.).

Phenylselenessigsäure, Se-Phenyl-selenoglykolsäure, Carboxymethyl-phenylselenid $C_8H_8O_2Se = C_6H_5 \cdot Se \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Selenophenol und Chloressigsäure in alkal. Lösung (MORGAN, PORRITT, *Soc.* **127**, 1757). Bei längerer Einw. von Bromessigsäure auf Äthylphenylselenid in Gegenwart von etwas Äther (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2302). Durch Erhitzen von Methyl-carboxymethyl-phenyl-selenoniumbromid auf ca. 110° im Rohr (ED., Mitarb., *Soc.* **1928**, 2297). — Krystalle (aus Wasser). F: 36—37° (ED., Mitarb.), 40° (M., P.). Kp_{750}: 160° (M., P.); Kp_{10}: 197—198° (ED., Mitarb.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Wasser mit saurer Reaktion (M., P.). — Sehr beständig gegen Salpetersäure (M., P.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tief purpurrote Färbung (M., P.). — Natriumsalz. Tafeln (M., P.). — Kaliumsalz. Tafeln (M., P.). — Kupfersalz. Grün. Unlöslich in Wasser (M., P.).

Phenylselenoglykolsäure-dibromid, Carboxymethyl-phenyl-selendibromid $C_8H_8O_2Br_2Se = C_6H_5 \cdot SeBr_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Se-Phenyl-selenoglykolsäure in warmem Tetrachlorkohlenstoff (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2298). — Gelbe Nadeln. F: 126° (unter Rotfärbung). Unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Phenylselenbromid, Bromessigsäure und etwas Diphenyldiselenid; Phenylselenbromid entsteht auch beim Erwärmen mit Eisessig.

Methyl-carboxymethyl-phenyl-seleniumhydroxyd $C_9H_{12}O_3Se = (CH_3)(C_6H_5)Se(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 346). Das Bromid zerfällt beim Erhitzen im Rohr auf ca. 110° in Methylbromid und Se-Phenyl-selenoglykolsäure (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2297).

Diphenyldiselenid $C_{12}H_{10}Se_2 = C_6H_5 \cdot Se \cdot Se \cdot C_6H_5$ (H 346; E I 164). *B.* In sehr geringer Menge durch vorsichtiges Erwärmen von Benzol mit Diselendibromid in Gegenwart von Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff (LOEVENICH, SIPMANN, *J. pr.* [2] **124**, 130). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Benzol mit Selendioxyd und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (LYONS, BRADT, *B.* **60**, 62). Beim Erhitzen von Methyl-, Äthyl- oder Isoamyl-phenylselenoxynitrat (FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1185). — F: 62° (LOE., S.), 63° (FO., BROWN; HENLEY, SUGDEN, *Soc.* **1929**, 1063), 63,5° (LYONS, BRADT). Dichte D_4^t zwischen 79,5° (1,557) und 153,5° (1,477) und Oberflächenspannung zwischen 77,0° (40,02 dyn/cm) und 139,2° (34,32 dyn/cm): H., S. Parachor: H., S.

Diphenyldiselenid-tetrabromid $C_{12}H_{10}Br_4Se_2 = C_6H_5 \cdot SeBr_2 \cdot SeBr_2 \cdot C_6H_5$ (E I 164). Ist als Phenylselentribromid $C_6H_5 \cdot SeBr_3$ (Syst. Nr. 1591a) erkannt worden (BEHAGHEL, SEIBERT, *B.* **66** [1933], 708).

Phenylselenbromid, Bromselenbenzol $C_6H_5BrSe = C_6H_5 \cdot SeBr$. *B.* Durch Einw. von heißem Eisessig auf Phenylselenoglykolsäure-dibromid (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2298). Durch Erhitzen von Methylphenylselendibromid auf ca. 100° (E., Mitarb.). — Tiefrote Krystalle. F: 61° (E., Mitarb.). Dichte D_4^t zwischen 65,5° (1,898) und 97,5° (1,845) und Oberflächenspannung zwischen 71,5° (43,18 dyn/cm) und 103,0° (38,39 dyn/cm): HENLEY, SUGDEN, *Soc.* **1929**, 1063. Parachor: H., S.

2-Chlor-phenylselenocyanat, 2-Chlor-phenylselencyanid $C_7H_4NClSe = C_6H_4Cl \cdot Se \cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 2-Chlor-anilin und Kaliumselenocyanat in essigsaurer Lösung (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 338). — Krystalle (aus Benzol). F: 45°; Kp_{20}: 152°

bis 153° (B., SEIBERT, *B.* **66** [1933], 712 Anm. 24). — Gibt bei der Hydrolyse mit alkoh. Natronlauge 2-Chlor-selenophenol, das sich mit Natriumchloracetat in wäßr. Alkohol zu Se-[2-Chlor-phenyl]-selenoglykolsäure umsetzt (B., R., *J. pr.* [2] **123**, 340).

[2-Chlor-phenylselen]-essigsäure, Se-[2-Chlor-phenyl]-selenoglykolsäure $C_8H_7O_2ClSe = C_6H_4Cl\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Hydrolyse von 2-Chlor-phenylselenocyanat mit alkoh. Natronlauge und nachfolgende Umsetzung mit chloressigsaurem Natrium in wäßr. Alkohol (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 340). — Krystalle (aus Benzol). F: 98—99°. Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $2,3\times10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (B., R., *B.* **62**, 2694).

4.4'-Dichlor-diphenylselenid $C_{12}H_8Cl_2Se = C_6H_4Cl\cdot Se\cdot C_6H_4Cl$ (H 346). *B.* Beim Erwärmen von Benzol mit Selendioxyd und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (LYONS, BRADT, *B.* **60**, 62). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 96,5—97°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

4-Chlor-phenylselenocyanat, 4-Chlor-phenylselencyanid $C_7H_4NClSe = C_6H_4Cl\cdot Se\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 4-Chlor-anilin und Kaliumselenocyanat in essigsaurer Lösung (CHALLENGER, PETERS, HALÉVY, *Soc.* **1926**, 1655; BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 339). Aus 4-Amino-phenylselenocyanat durch Diazotieren und Behandeln mit Kupfer(I)-chlorid in salzsaurer Lösung (CH., P., H., *Soc.* **1926**, 1654). — Krystalle (aus Benzol oder Petroläther). F: 53° (B., SEIBERT, *B.* **66** [1933], 712 Anm. 24), 53,5—54,5° (CH., P., HA.). Dichte D_4^t zwischen 57,5° (1,590) und 89,0° (1,557) und Oberflächenspannung zwischen 58,0° (43,02 dyn/cm) und 85,5° (40,03 dyn/cm): HENLEY, SUGDEN, *Soc.* **1929**, 1063. Parachor: HE., S. — Wird durch Salpetersäure (D: 1,41) bei Temperaturen bis 60° nicht verändert; liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° bis —25° 4-Chlor-benzol-seleninsäure-(1) und wenig 4-Chlor-2-nitro-phenylselenocyanat, mit Salpetersäure (D: 1,5) in Acetanhydrid bei —10° ausschließlich 4-Chlor-benzol-seleninsäure-(1), mit Salpetersäure (D: 1,41) in Schwefelsäure unterhalb 3° 4.4'-Dichlor-diphenyldiselenid und wenig 4-Chlor-benzol-seleninsäure-(1) (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1370). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge an der Luft 4.4'-Dichlor-diphenyldiselenid (CH., P., H.).

[4-Chlor-phenylselen]-essigsäure, Se-[4-Chlor-phenyl]-selenoglykolsäure $C_8H_7O_2ClSe = C_6H_4Cl\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Aufspaltung von [4-Chlor-phenyl]-selenocyanat mit alkoh. Natronlauge und Umsetzung mit chloressigsaurem Natrium in verd. Alkohol (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 340). — Krystalle (aus Benzol). F: 113° bis 114°. Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,3\times10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (B., R., *B.* **62**, 2694).

4.4'-Dichlor-diphenyldiselenid $C_{12}H_8Cl_2Se_2 = C_6H_4Cl\cdot Se\cdot Se\cdot C_6H_4Cl$ (H 347). *B.* Aus 4-Chlor-phenylselenocyanat beim Kochen mit alkoh. Kalilauge an der Luft (CHALLENGER, PETERS, HALÉVY, *Soc.* **1926**, 1655) oder bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,41) und Schwefelsäure unterhalb 3° (CH., P., *Soc.* **1928**, 1370). Bei der Reduktion von 4-Chlor-benzol-seleninsäure-(1) mit Zink und Salzsäure (CH., P.). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 89° (CH., P.).

4-Brom-diphenylselenid $C_{12}H_9BrSe = C_6H_4Br\cdot Se\cdot C_6H_5$. *B.* Neben 4.4'-Dibrom-diphenylselenid beim Erhitzen von Diphenylendibromid (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2302). — Krystalle. F: 32—33°.

4.4'-Dibrom-diphenylselenid $C_{12}H_8Br_2Se = C_6H_4Br\cdot Se\cdot C_6H_4Br$. *B.* Neben 4-Brom-diphenylselenid beim Erhitzen von Diphenylselendibromid (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2302). Aus 4-Amino-phenylselencyanid durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Brom (CHALLENGER, PETERS, HALÉVY, *Soc.* **1926**, 1654). Neben 4-Brom-phenylselencyanid bei der Einw. von Kaliumselenocyanat auf diazotiertes 4-Brom-anilin in neutraler Lösung (CH., P., H.). — Blaßgelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 115,5° (ED., Mitarb.), 116° (CH., P., H.).

4-Brom-phenylselenocyanat, 4-Brom-phenylselencyanid $C_7H_4NBrSe = C_6H_4Br\cdot Se\cdot CN$. *B.* Neben 4.4'-Dibrom-diphenylselenid bei der Einw. von Kaliumselenocyanat auf diazotiertes 4-Brom-anilin in neutraler Lösung (CHALLENGER, PETERS, HALÉVY, *Soc.* **1926**, 1655). — Nadeln (aus Petroläther). F: 70,5—71,5° (CH., P., H.). Zersetzt sich bei ca. 90° (HENLEY, SUGDEN, *Soc.* **1929**, 1064). Dichte D_4^t zwischen 75,5° (1,842) und 86,0° (1,814) und Oberflächenspannung zwischen 76,0° (43,6 dyn/cm) und 91,0° (41,6 dyn/cm): HE., S. Parachor: HE., S. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei —10° ausschließlich 4-Brom-benzol-seleninsäure-(1) (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1371). Gibt bei der Einw. von Kalilauge an der Luft 4.4'-Dibrom-diphenyldiselenid (CH., P.).

[4-Brom-phenylselen]-essigsäure, Se-[4-Brom-phenyl]-selenoglykolsäure $C_8H_7O_2BrSe = C_6H_4Br\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Selen auf 4-Brom-phenylmagnesiumbromid und Umsetzung des entstandenen 4-Brom-selenophenols mit chloressigsaurem Natrium in verd. Alkohol (MORGAN, PORRITT, *Soc.* **127**, 1757). — Nadeln (aus

Wasser). F: 127°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser mit saurer Reaktion. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefbraune Färbung. — Sehr beständig gegen Salpetersäure. Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung 4-Brom-benzol-seleninsäure-(1) (P., *Soc.* **1927**, 29). — Bactericide Wirkung: MORGAN, COOPER, RAWSON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 107 T; *C.* **1926** II, 1054. — Kupfersalz. Grün. Unlöslich in Wasser (M., P.). — Silbersalz. Zersetzt sich langsam am Licht (M., P.).

Se-[4-Brom-phenyl]-selenoglykolsäuredibromid, Carboxymethyl-[4-brom-phenyl]-selendibromid $C_8H_7O_2Br_3Se = C_6H_4Br\cdot SeBr_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf Se-[4-Brom-phenyl]-selenoglykolsäure in trocknem Chloroform (MORGAN, PORRITT, *Soc.* **127**, 1759). — Goldgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 120—130° unter Bromentwicklung.

Se-[4-Brom-phenyl]-selenoglykolsäure-tetrabromid, Carboxymethyl-[4-brom-phenyl]-selentetrabromid $C_8H_7O_2Br_5Se = C_6H_4Br\cdot SeBr_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von mehr als 2 Mol Brom auf Se-[4-Brom-phenyl]-selenoglykolsäure in trocknem Chloroform (MORGAN, PORRITT, *Soc.* **127**, 1759). — Rote Nadeln. Zersetzt sich beim Erwärmen.

4.4'-Dibrom-diphenyldiselenid $C_{12}H_8Br_2Se_2 = C_6H_4Br\cdot Se\cdot Se\cdot C_6H_4Br$. *B.* Bei der Einw. von Kalilauge auf 4-Brom-phenylselenocyanat an der Luft (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1371). Bei der Reduktion von 4-Brom-benzol-seleninsäure-(1) mit Zink und Salzsäure (CH., P.). Neben 4-Brom-phenylselenocyanat bei der Einw. von Kaliumselenocyanat auf diazotiertes 4-Brom-anilin in neutraler Lösung (CH., P., HALÉVY, *Soc.* **1926**, 1655). — F: 113° (CH., P.). — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,41) 4-Brom-benzol-seleninsäure-(1) (CH., P.).

2-Nitro-phenylselenocyanat, 2-Nitro-phenylselenocyanid $C_7H_4O_2N_2Se = O_2N\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot CN$ (E I 164). *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Nitro-phenylselenocyanat bei der Nitrierung von Phenylselenocyanat mit Salpetersäure (D: 1,5) bei —5° (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1369). — F: 142—143°. — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine kräftige purpurrote Färbung. Liefert bei der Aufspaltung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 2-Nitro-selenophenol, das sich mit Chloressigsäure in alkal. Lösung zu [2-Nitro-phenylselen]-essigsäure umsetzt, und wenig 2.2'-Dinitro-diphenyldiselenid (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 345).

[2-Nitro-phenylselen]-essigsäure, Se-[2-Nitro-phenyl]-selenoglykolsäure $C_8H_7O_4NSe = O_2N\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylselenocyanat durch Hydrolyse mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und nachfolgende Umsetzung mit Chloressigsäure (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 339). — Gelbbraune Nadeln (aus Wasser). F: 165°. Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $3,2\times10^{-4}$ (BEHAGHEL, ROLLMANN, *B.* **62**, 2694). — Liefert bei der Reduktion mit Eisenspänen und heißer 20%iger Essigsäure das Lactam der Se-[2-Amino-phenyl]-selenoglykolsäure, s. nebenstehende Formel (B., R., *J. pr.* [2] **123**, 341).

Se, CH_2, NH, CO

2.2'-Dinitro-diphenyldiselenid $C_{12}H_8O_4N_2Se = O_2N\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (E I 164). *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit Dinatriumdiselenid in Alkohol (BOGERT, ANDERSON, *Pr. nation. Acad. USA.* **11**, 217; *C.* **1925** II, 655; Bo., STULL, *Am. Soc.* **49**, 2012). Neben 2-Nitro-selenophenol bei der Aufspaltung von 2-Nitro-phenylselenocyanat mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 345). — F: 209° (korr.) (Bo., ST.). Leicht löslich in Benzol (Bo., ST.).

3-Nitro-phenylselenocyanat, 3-Nitro-phenylselenocyanid $C_7H_4O_2N_2Se = O_2N\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot CN$ (E I 164). Gelbliche Plättchen (aus Petroläther, Aceton + Petroläther oder Benzol + Petroläther). F: 65° (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1369; BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 339).

[3-Nitro-phenylselen]-essigsäure, Se-[3-Nitro-phenyl]-selenoglykolsäure $C_8H_7O_4NSe = O_2N\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotiertem 3-Nitro-anilin und Selenoglykolsäure in essigsaurer Lösung bei 40° (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 343). — Krystalle (aus Wasser). F: 90—91°.

4-Nitro-phenylselenocyanat, 4-Nitro-phenylselenocyanid $C_7H_4O_2N_2Se = O_2N\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot CN$ (E I 164). *B.* Bei der Nitrierung von Phenylselenocyanat mit Salpeterschwefelsäure bei —5° (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1380 Anm.; CH., PETERS, HALÉVY, *Soc.* **1926**, 1651; CH., P., *Soc.* **1928**, 1369). — Gelbliche Plättchen (aus Alkohol). F: 138° (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 338), 139,4° (korr.) (SHAW, REID, *Am. Soc.* **49**, 2332), 141° (CH., P.). Schwer löslich in Wasser (SH., R.). — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine rote Färbung (CH., P.). Liefert bei der Einw. von wäßrig-alkoholischem Ammoniak an der Luft nicht näher beschriebenes 4.4'-Dinitro-diphenyldiselenid (B., R.).

[4-Nitro-phenylselen]-essigsäure, Se-[4-Nitro-phenyl]-selenoglykolsäure $C_8H_7O_4NSe = O_2N\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylselenocyanat durch Spaltung mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge und nachfolgende Umsetzung mit Chloressigsäure (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 339). — F: 119—120°. Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $3,2\times10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (B., R., *B.* **62**, 2694). — Liefert bei der Reduktion mit Eisenspänen und heißer 20%iger Essigsäure Se-[4-Amino-phenyl]-selenoglykolsäure (B., R., *J. pr.* [2] **123**, 341).

4-Chlor-2-nitro-phenylselenocyanat, 4-Chlor-2-nitro-phenylselencyanid $C_7H_3O_2N_2ClSe$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben viel 4-Chlor-benzolseleninsäure-(1) bei der Nitrierung von 4-Chlor-phenylselenocyanat mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° bis —25° (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1371). Bei der Einw. von Kaliumselenocyanat auf diazotiertes 4-Chlor-2-nitro-anilin in schwefelsaurer Lösung (CH., P.). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 127°. — Gibt mit alkoh. Alkalilauge eine purpurrote Färbung.

2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylselenid $C_{12}H_6O_8N_4Se$, s. nebenstehende Formel (E I 165). *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol und Selenwasserstoff in siedender wäßrig-alkoholischer Essigsäure (BEHAGHEL, ROLLMANN, *B.* **62**, 2699). — F: 195—196°.

[2.4-Dinitro-phenyl]-selenocyanat, [2.4-Dinitro-phenyl]-selencyanid $C_7H_3O_4N_3Se = (O_2N)_2C_6H_3\cdot Se\cdot CN$ (E I 165). *B.* Beim Kochen von 1.2.4-Trinitro-benzol mit Kaliumselenocyanat in Alkohol (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1380).

[2.4-Dinitro-phenylselen]-essigsäure, Se-[2.4-Dinitro-phenyl]-selenoglykolsäure $C_8H_6O_6N_2Se = (O_2N)_2C_6H_3\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Selenoglykolsäure und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in siedender wäßrig-alkoholischer Essigsäure (BEHAGHEL, ROLLMANN, *B.* **62**, 2699). — Gelbe Nadeln (aus Wasser) oder Blättchen (aus Alkohol). F: 168°.

Telluranalogon des Phenols und seine Derivate.

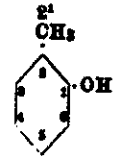
Tellurophenol $C_6H_6Te = C_6H_5\cdot TeH$ (E I 165). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Tellur auf Phenylmagnesiumbromid in Äther (GIUA, CHERCHI, *G.* **50** I, 369). — Liefert mit Brom eine Verbindung vom Schmelzpunkt 198—200°. Gibt ein Goldsalz vom Schmelzpunkt 154—156° und ein gelbes amorphes, bei 75—80° schmelzendes Platinsalz. — $C_6H_5\cdot Te\cdot HgCl$. F: 85—90° (Zers.).

Diphenyltellurid $C_{12}H_{10}Te = (C_6H_5)_2Te$ (H 347; E I 165). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von überschüssigem o-Tolylmagnesiumbromid auf Diphenyltellurdibromid in Äther unter Kühlung (LEDERER, *B.* **53**, 1676). — Kp_{15}: 190° (LOWRY, GILBERT, *Soc.* **1929**, 2087). D_4^{19}: 1,601; D_4^{32}: 1,582; D_4^{58}: 1,543 (Lo., G.). Oberflächenspannung bei 19°, 32° und 58°: Lo., G. Parachor: Lo., G. — Die Lösung in Äther liefert mit Brom unter Kühlung Diphenyltellurdibromid (LE.).

Diphenyltelluroxyd $C_{12}H_{10}OTe = (C_6H_5)_2TeO$ und Salze vom Typus $(C_6H_5)_2TeAc_2$ (H 347; E I 165). *B.* Das Dichlorid entsteht neben Diphenylbleidichlorid aus Tellurtetrachlorid und Bleitetraphenyl in siedendem Toluol + Xylol (4:1) (GODDARD, ASHLEY, EVANS, *Soc.* **121**, 980). — Diphenyltellurdibromid $(C_6H_5)_2TeBr_2$ (H 347; E I 166). Krystalle (aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff). F: 203—204° (LEDERER, *B.* **53**, 1676). Liefert mit überschüssigem o-Tolylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung Phenyl-o-tolyltellurid, Diphenyltellurid und andere Produkte (L.).

Triphenyltelluroniumhydroxyd $C_{18}H_{16}OTe = (C_6H_5)_3Te\cdot OH$ (E I 166). — Jodid $C_{18}H_{15}Te\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 247—248° (LEDERER, *B.* **53**, 1430). — $C_{18}H_{15}Te\cdot Cl + HgCl_2$. Krystalle (aus Eisessig). F: 138—139° (L.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Eisessig. — $C_{18}H_{15}Te\cdot Br + HgBr_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144° (L.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Wasser. — $C_{18}H_{15}Te\cdot I + HgI_2$. Plättchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 146°, sintert bei 155°, schmilzt bei ca. 178° (L.). Färbt sich beim Trocknen auf der belichteten Seite gelb. [BEGER]

2. Oxy-Verbindungen C_7H_8O.



1. ***2-Oxy-toluol, o-Kresol*** C_7H_8O, s. nebenstehende Formel (H 349; E I 169). Die angegebene Stellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch für die von o-Kresol abgeleiteten Namen benutzt.

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

V. In japanischem Petroleum (TANAKA, KOBAYASHI, *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 596; *J. Fac. Eng. Tokyo Univ.* **17**, 129; *C.* **1928** I, 1344). o-Kresol-Gehalt von Teerphenol-Fraktionen: BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1064. Zum Vorkommen im Steinkohlen-Urteer vgl. noch MORGAN, SOULE, *Chem. met. Eng.* **26**, 927; *C.* **1922** IV, 853; SCHÜTZ, BUSCHMANN, WISSEBACH, *B.* **56**, 1969. Im Braunkohlengeneratorteer (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 155; FREJKA, HAUK, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 291; *C.* **1928** I, 1121). Im Torfgasteer (BÖRNSTEIN, KARTZOW, *Z. ang. Ch.* **37**, 303). — *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phenol mit 6 Tln. Methanol in Gegenwart von Aluminiumhydroxyd auf 440° unter 200—220 Atm. Druck (IPATJEW, ORLOW, RASUWAJEW, *Bl.* [4] **37**, 1576; I., O., PETROW, *B.* **60**, 132; *Ж.* **59**, 183). In geringer Menge beim Erhitzen von Anisol in Gegenwart von Aluminiumhydroxyd auf 440° unter 200 Atm. Wasserstoffdruck (I., O., R., *Bl.* [4] **37**, 1577; I., O., P., *B.* **60**, 133; *Ж.* **59**, 185). Entsteht aus Salicylaldehyd bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig bei Zimmertemperatur (WINDAUS, SCHIELE, *B.* **56**, 847) und bei der elektrolytischen Reduktion an Zinkamalgam-Kathoden in schwefelsaurer Lösung (SHIMA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **12**, 77; *C.* **1929** I, 2978). Beim Erhitzen von Cumaron mit 5 Tln. Kaliumhydroxyd im Autoklaven auf 300—310° (WEISSGERBER, SEIDLER, *B.* **60**, 2089).

Gewinnung aus Braunkohlengeneratorteer-Kreosot durch Destillation über Aluminiumspäne bei 560—580°: Braunkohlenprodukte A.-G., D.R.P. 444971; *C.* **1927** II, 741; *Frdl.* **15**, 256. Zur Trennung von Phenol, m- und p-Kresol und Xylenolen über die Aryloxyessigsäuren und über die Sulfonsäuren vgl. BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1044, 1045, 1062. Das Natriumsalz der 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(5) wird durch Wasser bei 133—136° gespalten (B., *Z. ang. Ch.* **41**, 1046). — Reinigung durch Destillation und Ausfrieren: SCHOORL, *R.* **48**, 935; durch Auflösen in Natronlauge, Destillation mit Wasserdampf (zur Entfernung von Pyridin und Kohlenwasserstoffen), Ansäuern mit Schwefelsäure und wiederholte Destillation: RHODES, HANCE, *J. phys. Chem.* **25**, 492; durch Überführung in das Pikrat und Zerlegen mit Natronlauge: SAVARD, *A. ch.* [10] **11**, 289.

Physikalische Eigenschaften.

F: 32° (KLINGSTEDT, *Acta Acad. Abo.* **3** [1924], Nr. 5, S. 65); E: 30,60 ± 0,02° (KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1856). Kp_{760}: 191,1° (LECAT, *R.* **47**, 17; *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 155); Kp_{717}: 187,7—188° (KLINGSTEDT). Kritischer Druck: 49,4 Atm. (HERZ, NEUKIRCH, *Ph. Ch.* **104**, 444). D_4^{35} (unterkühlt): 1,0465 (SCHOORL, *R.* **48**, 936); D_4^{25}: 1,0414 (unterkühlt) (KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1860); D_{20}^{20}: 1,0408 (PERRAKIS, *C. r.* **178**, 704 Anm.). Temperaturabhängigkeit der Dichte: SCH. Viscosität bei 25° (unterkühlt): 0,0761 g/cm sec (KE., B., *Am. Soc.* **43**, 1856). Oberflächenspannung bei 14° (unterkühlt): 40,3 dyn/cm (SCH.); bei 18° (unterkühlt): 33,5 dyn/cm (WEISSENBERGER, PIATTI, *M.* **45**, 204). Parachor: BHATNAGAR, SINGH, *J. Chim. phys.* **25**, 26. Spezifische Wärme bei 32,5°: 0,505 cal/g (PERRAKIS, *J. Chim. phys.* **22**, 298). Flüchtigkeit bei 18—20°: REMY, *Z. Hyg. Inf.-Kr.* **109** [1928/29], 474.

n_D^{20}: 1,5443 (unterkühlt) (SCHOORL, *R.* **48**, 936). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes: SAVARD, *C. r.* **188**, 782; *A. ch.* [10] **11**, 293, 295, 298, 305; der Lösung in Hexan: KLINGSTEDT, *C. r.* **176**, 675; *Acta Acad. Abo.* **3**, Nr. 5, S. 29, 76 und Tabelle IX; *C.* **1925** I, 2286; von Lösungen in Alkohol und Wasser: KEPIANKA, MARCHLEWSKI, *Bl.* [4] **39**, 1372; *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 79. Flüssiges o-Kresol zeigt bei Ultraviolett-Bestrahlung keine Fluorescenz; Fluorescenzspektrum von festem o-Kresol und einer 4%igen alkoholischen Lösung: REIMANN, *Ann. Phys.* [4] **80**, 61; des Dampfes: MARSH, *Soc.* **125**, 419, 420. Tesla-Luminescenzspektrum des Dampfes: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem o-Kresol: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **2**, 363, 496; *C.* **1928** I, 2694; II, 2098.

Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1856. Dielektr.-Konst. bei 58°: 6,02 (λ = 95 m) (KERR, *Phil. Mag.* [7] **3**, 332; *C.* **1927** II, 388). Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 1,44 (verd. Lösung in Benzol) (WILLIAMS, *Phys. Z.* **29** [1928], 684). Elektrokinetische Erscheinungen (Strömungspotential) an der Grenze zwischen festem und flüssigem o-Kresol: FAIRBROTHER, WORMWELL, *Soc.* **1926**, 1995.

o-Kresol ist mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (MCEWEN, *Soc.* **123**, 2287). Leicht löslich in 25%iger, 33%iger und 50%iger Natronlauge (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1044). Fällende Wirkung auf Eialbumin und Vitellin: CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 724. Extrahierbarkeit von o-Kresol aus alkal. Lösung durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347; vgl. ULRICH, KATHER, *Z. ang. Ch.* **39**, 231; DITZ, *Fr.* **77**, 193. Löslichkeit von Wasser in einem Gemisch aus Alkohol und o-Kresol: PERRAKIS, *C. r.* **177**, 880. Gegenseitige Löslichkeiten im ternären System o-Kresol-Wasser-Natriumoleat bei 20°: BAILEY, *Soc.* **123**, 2583. Kritische Lösungstemperatur des Systems mit Wasser: 168,9° bei ca.

41 Gew.-% Kresol (MICHELS, TEN HAAF, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 1051; *C.* **1927** I. 1262). 169,7° bei 39,5% o-Kresol (v. SZELÉNYI, *Z. El. Ch.* **35**, 34). Kritische Lösungstemperatur von ternären Gemischen mit Wasser und Methanol: v. Sz., *Z. El. Ch.* **35**, 34.

Kryoskopisches Verhalten von o-Kresol und von Gemischen mit Phenol und p-Kresol in Benzol: KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1862; von o-Kresol in Phenol und p-Kresol und von Toluol, Isopropylalkohol und Malonester in o-Kresol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776, 1780. Erstarrungspunkte von Gemischen mit Alkohol: PERRAKIS, *C. r.* **176**, 1138; *J. Chim. phys.* **22**, 285. Thermische Analyse des binären Systems mit Naphthalin (Eutektikum bei 20,6° und 77,5% o-Kresol): RHODES, HANCE, *J. phys. Chem.* **25**, 493. Zur thermischen Analyse der Systeme mit m- und p-Kresol (DAWSON, MOUNTFORD, *Soc.* **113**, 929; FOX, BARKER, *C.* **1919** II, 896) vgl. KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1853; HILL, DAVIS, *Am. Soc.* **48**, 2448. Thermische Analyse der binären Systeme mit α-Chloressigsäure (Eutektikum bei 15,8° und 71,9 Gew.-% o-Kresol) und mit β-Chloressigsäure (Eutektikum bei 13,0° und 66,6 Gew.-% o-Kresol): MAMELI, COCCONI, *G.* **53**, 153; des binären Systems mit Harnstoff (Eutektikum bei 26° und 8 Mol-% Harnstoff; Zerfall einer unbeständigen Verbindung $C_7H_8O+COH_4N_2$ in die Komponenten bei 59° und 28 Mol.-% Harnstoff): PUSCHIN, SLADOVIČ, *Soc.* **1928**, 2482; vgl. KREMANN, *M.* **28** [1907], 1134; der binären Systeme mit Diphenylamin und mit α- und β-Naphthylamin: PU., BASARA, *M.* **48**, 51, 52, 59; mit Dimethylanilin, p-Toluidin und Chinolin: PU., SL., *Soc.* **1928**, 2475, 2476, 2479. Thermische Analyse des binären Systems mit Äthylendiamin s. S. 328.

Dampfdruck von binären Gemischen mit Chloroform, Toluol, Methanol, Äthylacetat und Schwefelkohlenstoff bei 15°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, WOJNOFF, *M.* **46**, 1; mit Benzol bei 18°: WEI., PIATTI, *M.* **45**, 282; WEI., SCH., *M.* **45**, 441; mit Alkohol, Äther und Aceton bei 18°: WEI., P., *M.* **45**, 194, 196, 198; WEI., SCH., *M.* **45**, 442, 443, 445; vgl. WEI., *Kunstst.* **14**, 34; *C.* **1924** II, 758. Zusammensetzung des Dampfes von Gemischen mit Phenol: RHODES, WELLS, MURRAY, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 1199; *C.* **1926** I, 1121. o-Kresol enthaltende Azeotrope s. in der untenstehenden Tabelle.

o-Kresol enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% o-Kresol	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% o-Kresol
Hexachloräthan [4]) . .	181,3	28	Methylheptenon [6]) .	191,5	ca. 85
α-Terpinen [6])	177,8	28	Campher [6])	209,85	17
Jodbenzol [7])	185,0	ca. 32	Benzaldehyd [4]) . . .	192,0	77
2-Brom-toluol [6]) . .	180,3	19	Acetophenon [6]) . .	203,8	26
4-Brom-toluol [4]) [7]) . .	182,7—182,8	25—28	Chloressigsäure [3]) . .	187,5	ca. 46
Inden [5])	182,9	9	Isoamylbutyrat [1]) .	191,6	ca. 83
Octanol-(1) [2])	196,9	38	Isoamylisovalerianat [6])	195,5	33,3
Octanol-(2) [3])	191,4	ca. 92	Methylbenzoat [6]) . .	200,3	21
Linalool [2])	199,0	ca. 20	Diäthyloxalat [6]) . .	194,1	64
Phenylacetat [6]) . . .	198,5	36	Diisobutylcarbonat [6])	194,5	49
Benzylformiat [6]) . . .	203,4	19	Isobutyllactat [6]) . .	193,3	69
Äthylenglykol [2]) . .	189,6	73	Isoamyllactat [6]) . . .	204,2	18
Pinakon [6])	192,5	—	Anilin [6])	191,25	92
Methyl-n-hexyl-keton [6])	191,5	88	Dimethyl-o-toluidin [6])	185,25	ca. 5

[1]) LECAT, *R.* **46**, 244. — [2]) L., *R.* **47**, 17, 18. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 151, 155. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 119, 122. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 21. — [6]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49**, 111, 112, 113, 114. — [7]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49**, 135.

Dichte von binären Gemischen mit Alkohol: PERRAKIS, *C. r.* **178**, 704; *J. Chim. phys.* **22**, 301. Molekulare Lösungsvolumina von o-Kresol in Phenol und von verschiedenen organischen Verbindungen in o-Kresol sowie Volumänderungen beim Mischen verschiedener organischer Verbindungen mit o-Kresol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1779. Viscosität von binären Gemischen mit Phenol und mit m- und p-Kresol bei 25°: KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1856, 1858. Viscosität und Oberflächenspannung von binären Gemischen mit Chloroform, Toluol, Methanol, Äthylacetat und Schwefelkohlenstoff bei 15°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, WOJNOFF, *M.* **46**, 5, 7; mit Benzol, Alkohol, Äther und Aceton bei 18°: WEI., PIATTI, *M.* **45**, 199, 200, 202, 283; WEI., SCH., *M.* **45**, 444, 446. Adsorption an Tierkohle aus wäßr. Lösung: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 69; Ж. **60**, 108; KOLTHOFF, VAN DER GOOT, *R.* **48**, 274; aus Gemischen mit Hydrochinon in wäßr. Lösung: K., VAN DER G., *R.* **48**, 281. Bewegung auf Wasser: ZAHN, *R.* **45**, 790. Einfluß einer dünnen

Wandschicht auf die Ausflußzeit von Wasser aus Capillaren: TRAUBE, WHANG, *Ph. Ch.* [A] **138**, 111. Spezifische Wärme von Gemischen mit Alkohol: PERRAKIS, *C. r.* **178**, 84; *J. Chim. phys.* **22**, 298. Wärmetönung beim Auflösen in Wasser: KOLOSSOWSKI, KRAJEW, *J. Chim. phys.* **22**, 95; Ж. **57**, 28; beim Mischen mit Alkohol: PERRAKIS.

Elektrische Leitfähigkeit von binären Gemischen mit Phenol und mit m- und p-Kresol bei 25°: KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1856, 1858. Konduktometrische Titration von o-Kresol mit Natronlauge: KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* **112**, 189. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen wäßr. Lösungen und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULWARSKAJA, *Ph. Ch.* **123**, 327. — Einfluß von o-Kresol auf die Inversion von Saccharose durch Salzsäure und auf die Zersetzung von Glucose durch Alkali: WATERMAN, GROOT, *R.* **36**, 575, 577.

Chemisches Verhalten.

o-Kresol färbt sich beim Aufbewahren, auch im Dunkeln und in Stickstoff-Atmosphäre, gelb bis braun (MICHAELS, TEN HAAF, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 1050; *C.* **1927** I, 1262). Thermische Zersetzung in Gegenwart von Eisen s. unten. Entzündungstemperatur in Luft: MASSON, HAMILTON, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 1337; **20**, 814; *C.* **1928** I, 943; II, 1986. Photochemische Oxydation in Gegenwart von fluorescierenden Farbstoffen: CARTER, *Biochem. J.* **22**, 578. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **172**, 686); bei Gegenwart von Silbernitrat und Ammoniumchlorid in ammoniakalischer Lösung entstehen geringe Mengen Blausäure (FOSSE, HIEULLE, *C. r.* **174**, 41; *C. r. Soc. Biol.* **86**, 179). Wird durch 50%ige Chromschwefelsäure bei Siedetemperatur unter Bildung von Kohlendioxyd, Wasser und ca. 1 Mol Essigsäure oxydiert; bei Gegenwart von Silbernitrat erfolgt vollständige Oxydation zu Kohlendioxyd und Wasser (CORDEBARD, MICHL, *Bl.* [4] **43**, 104). Oxydation zu Huminsäuren durch Kaliumpersulfat in alkal. Lösung: ELLER, *A.* **431**, 157. Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung: WILLIAMS, LASSELLE, REED, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 852; *C.* **1926** I, 279.

o-Kresol liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin unter 2—3 Atm. Druck in kalter neutraler Lösung trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2), in neutraler Lösung bei 70° 1-Methyl-cyclohexanon-(2) und wenig trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2), in schwach saurer Lösung bei Zimmertemperatur ein Gemisch von cis- und trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2) und geringe Mengen Methylcyclohexan, in Eisessig-Salzsäure bei ca. 70° cis-1-Methyl-cyclohexanol-(2) (SKITA, *A.* **431**, 3, 5, 16, 17, 22), bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig cis-1-Methyl-cyclohexanol-(2) (EISENLOHR, *Fortschr. Ch., Phys.* **18**, 558; *C.* **1926** I, 75). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig, Äther oder Alkohol entstehen 1-Methyl-cyclohexanol-(2) und geringere Mengen Methylcyclohexan; daneben tritt 1-Methyl-cyclohexanon-(2) auf, das bei fortschreitender Hydrierung wieder verschwindet (VAVON, BERTON, *Bl.* [4] **37**, 297, 298). Die Hydrierung von o-Kresol in Gegenwart von Nickel unter Druck liefert überwiegend trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2) (BROCHET, *Bl.* [4] **31**, 1278; GODCHOT, BEDOS, *Bl.* [4] **37**, 1464; GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2058; EISENLOHR; vgl. v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 115, 127; *C.* **1927** II, 1562). o-Kresol wird beim Leiten des Dampfes über Nickelchromat-Bimsstein im Wasserstoffstrom bei 400° in Phenol und Methan gespalten (BASF, D.R.P. 420393; *C.* **1926** I, 2245; *Frdl.* **15**, 387). Liefert beim Erhitzen mit Wasserstoff ohne Katalysator unter 95 Atm. Anfangsdruck auf 460° geringe Mengen Phenol und Toluol und andere Produkte (F. FISCHER, TROPSCH, *Brennstoffch.* **7**, 3; *C.* **1926** II, 23), in Gegenwart von Aluminiumoxyd auf 470° unter 80 Atm. Anfangsdruck Benzol, Toluol, Methan und geringe Mengen aliphatischer Kohlenwasserstoffe (KLING, FLORENTIN, *Bl.* [4] **41**, 1346); Benzol und Toluol entstehen auch beim Erhitzen von o-Kresol mit Wasserstoff in Gegenwart von Tonerde und Kupferoxyd auf ca. 500° unter 70 Atm. Anfangsdruck (IPATJEW, ORLOW, *B.* **60**, 1966). Beim Leiten von o-Kresol und Wasserstoff durch ein verzinntes Eisenrohr bei 750° entsteht Benzol (F. FISCHER, SCHRADER, *Brennstoffch.* **1**, 5; *C.* **1921** I, 12). o-Kresol wird beim Leiten des Dampfes über auf Asbest niedergeschlagenes fein verteiltes Eisen bei 480—500° im Wasserstoff-, Kohlendioxyd- oder Stickstoffstrom unter Kohlebildung zersetzt; nach Herabsetzung der Temperatur auf 430° bewirkt die abgeschiedene Kohle Reduktion des o-Kresols zu Toluol (STADNIKOW, GAWRILOW, WINOGRADOW, *B.* **58**, 2428; *Brennstoffch.* **7**, 8; *C.* **1926** II, 23).

Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von o-Kresol in Sodalösung erhält man 3-Chlor-2-oxy-toluol und 5-Chlor-2-oxy-toluol; bei analoger Einw. von Brom bildet sich hauptsächlich 5-Brom-2-oxy-toluol (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 158, 160; *C.* **1928** II, 767). Geschwindigkeit der Chlorierung durch alkal. Hypochlorit-Lösung bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* **1926**, 1586, 1589. Relative Geschwindigkeit der einzelnen Bromierungsstufen bei der Einw. von Brom in Wasser bei gleichzeitiger Anwesenheit von Anilin, m-Phenylendiamin oder 3-Amino-phenol: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2225, 2228; vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1633. o-Kresol gibt mit überschüssigem Ammoniak beim Leiten über Aluminiumoxyd bei 420° im Stickstoffstrom o-Toluidin (BRINER, FERRERO, PAILLARD, *Helv.*

9, 957). Bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf o-Kresol in Benzol + Petroläther unter Kühlung entstehen 5-Nitro-2-oxy-toluol, geringere Mengen 3-Nitro-2-oxy-toluol und andere Produkte (WIELAND, *B.* **54**, 1780). Zur Nitrierung mit Salpetersäure in Eisessig (H 351) vgl. noch GIBSON, *Soc.* **127**, 44. Über Bildung eines Indophenol-N-oxyds durch Einw. von konz. Salpetersäure in Eisessig-Schwefelsäure vgl. K. H. MEYER, ELBERS, *B.* **54**, 343.

Beim Schmelzen von 1 Tl. o-Kresol mit 1 Tl. Schwefel und 4 Tln. Natriumsulfid entsteht ein schwarzer Schwefelfarbstoff, der in Salzsäure suspendiert beim Chlorieren 2-Oxy-toluol-disulfochlorid-(3.5) liefert (POLLAK, RIESZ, *M.* **53/54**, 98). Geschwindigkeit der Sulfurierung mit 96%iger Schwefelsäure in Gemischen mit Phenol und mit m-Kresol bei verschiedenen Temperaturen: CAMPBELL, *Soc.* **121**, 851, 853, 854. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 100° o-Kresol-sulfonylid-disulfonsäure (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3021) (SCHOEPFLE, VAN NATTA, CLARKSON, *Am. Soc.* **50**, 1173). Gibt mit überschüssiger Chlorsulfonsäure bei 24-stdg. Aufbewahren und Eintragen des Reaktionsprodukts in konz. Salzsäure 2-Oxy-toluol-disulfochlorid-(3.5). bei

CH_3
HO_3S — SO_2—O — SO_3H
O—SO_2
CH_3

3-stdg. Erhitzen auf 110° und Eintragen in Wasser o-Kresolsulfonylid-disulfonsäuredichlorid, das bei 6-stdg. Erhitzen auf 150° und Eintragen in konz. Salzsäure neben der entsprechenden Disulfonsäure (s. obenstehende Formel) erhalten wird (POLLAK, GEBAUER-FÜLLNEG, *M.* **46**, 386). Liefert mit überschüssiger Fluorsulfonsäure in Schwefelkohlenstoff bei 20° geringe Mengen 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(x)-fluorid (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 72). 3 Mol o-Kresol geben beim Kochen mit 1 Mol Selenoxychlorid $SeOCl_2$ Tris-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-selenoniumchlorid und geringere Mengen Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-selenid (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3266). Gibt mit dem durch Auflösen von Tellur in Salpetersäure (D: 1,42) und wiederholtes Abdampfen mit konz. Salzsäure hergestellten „basischen Tellurchlorid" beim Erhitzen auf 120—130° 4-Oxy-3-methyl-phenyltellurtrichlorid (Syst. Nr. 1591a) und zwei isomere Bis-[oxy-methyl-phenyl]-tellurdichloride (F: 197—198° [Zers.] und 177—178° [Zers.]) (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, 2217). o-Kresol liefert beim Erhitzen mit sirupöser Arsensäure auf 155—160° 4-Oxy-3-methyl-phenylarsonsäure, wenig 2-Oxy-3-methyl-phenylarsonsäure und sehr wenig 4.4′-Dioxy-3.3′-dimethyl-diphenylarsinsäure und 2.4′-Dioxy-3.3′-dimethyl-diphenylarsinsäure(?) (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* **45**, 801; vgl. NEWBERY, PHILLIPS, STICKINGS, *Soc.* **1928**, 3061). Gibt in verdünnter essigsaurer Lösung mit 1 Mol Quecksilber(II)-acetat in der Kälte 5-Acetoxymercuri-2-oxy-toluol, geringere Mengen 3-Acetoxymercuri-2-oxy-toluol und wenig 3.5-Bis-acetoxymercuri-2-oxy-toluol; bei der Einw. von 2 Mol Quecksilber(II)-acetat in der Wärme erhält man fast ausschließlich die letztgenannte Verbindung (MAMELI, *G.* **56**, 952, 956). Mercurierung mit Quecksilber(II)-oxyd und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Kaliumrhodanid oder Kaliumeisencyaniden: I. G. Farbenind., D.R.P. 484995; *C.* **1930** I, 1370; *Frdl.* **16**, 2581. o-Kresol gibt mit Bleidioxyd in Äther eine blutrote Lösung (GOLDSCHMIDT, *B.* **55**, 3196).

Über das Mengenverhältnis zwischen 2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd und 4-Oxy-3-methyl-benzaldehyd bei der Einw. von Chloroform oder Bromoform und Alkali (H 351) vgl. HODGSON, JENKINSON, *Soc.* **1929**, 469, 1641. Beim Kochen von o-Kresol-kalium mit Chloroform erhält man neben dunkelgefärbten Schmieren geringe Mengen Orthoameisensäure-tri-o-tolylester und ein mit Wasserdampf flüchtiges, bei ca. 210° unter Zersetzung siedendes Öl (DRIVER, *Am. Soc.* **46**, 2092). o-Kresol liefert beim Erhitzen mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Zinkchlorid auf ca. 125°, in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf ca. 100° oder in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid im Autoklaven auf 130° geringe Mengen Di-o-tolyl-carbonat, 4.4′-Dioxy-3.3′-dimethyl-benzophenon und 4′.4″-Dioxy-3.3′.3″-trimethyl-fuchson (o-Kresaurin; Syst. Nr. 783) (GOMBERG, ANDERSON, *Am. Soc.* **47**, 2025). Geschwindigkeit der Reaktion von o-Kresol-natrium mit Äthyljodid in Alkohol bei 42,5°: GOLDSWORTHY, *Soc.* **1926**, 1254. Einw. von Acetylen bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Quecksilberoxyd in Alkohol: WENZKE, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **46**, 177. Isomerisierung eines Pinen-Gemischs durch o-Kresol: KONDAKOW, *Parf. mod.* **19**, 220; *C.* **1927** I, 193. Bei mehrstündigem Kochen von o-Kresol-natrium mit 1 Mol Benzylchlorid in Toluol entsteht 2-Methyl-6(?)-benzyl-phenol (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2033). Bei der Kondensation mit Benzotrichlorid entsteht außer o-Kresolbenzein (vgl. DOEBNER, SCHROETER, *A.* **257**, 68) noch 4-Oxy-3-methyl-benzophenon-chlorid, das bei der Wasserdampfdestillation des Reaktionsprodukts in das entsprechende Keton übergeht (ORNDORFF, MCNULTY, *Am. Soc.* **49**, 992, 995). o-Kresol liefert beim Erwärmen mit Triphenylchlormethan in Pyridin auf dem Wasserbad o-Tolyl-trityl-äther (SCHORIGIN, *B.* **59**, 2506); bei der Einw. von 1 Atom Natrium auf 5 Mol geschmolzenes o-Kresol und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Triphenylchlormethan in siedendem Äther erhält man o-Tolyl-trityl-äther und 4-Oxy-3-methyl-tetraphenylmethan (SCH.; vgl. BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 631, 632; IDDLES, FRENCH, MELLON, *Am. Soc.* **61** [1939], 3192; I., MICKLER, *Am. Soc.* **62** [1940], 2757); 4-Oxy-3-methyl-tetraphenylmethan entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von o-Kresol mit Triphenylchlormethan und etwas o-Kresol-

natrium auf 120° (SCH., *B.* 58, 2507) oder mit Triphenylchlormethan auf 180°, zweckmäßig in Gegenwart von etwas Zinkchlorid (VAN ALPHEN, *R.* 46, 289) sowie beim Aufbewahren von o-Kresol mit Triphenylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure (SCH., *B.* 60, 2376; BOYD, HARDY, *Soc.* 1928, 636).

Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Methanol in Gegenwart von Aluminiumoxyd auf ca. 400° Hexamethylbenzol in etwa 25%iger Ausbeute (BRINER, PLÜSS, PAILLARD, *Helv.* 7, 1050). Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] 35, 745. Gibt mit Trimethylenchlorhydrin in siedender Natriumäthylat-Lösung [γ-Oxy-propyl]-o-tolyl-äther; beim Kochen mit Trimethylenchlorhydrin und etwas Zinkchlorid entstehen geringe Mengen 8 Methyl-chroman (RINDFUSZ, GINNINGS, HARNACK, *Am. Soc.* 42, 160, 161). Liefert beim Erhitzen mit Phenol und Aluminiumhydroxyd auf 440—450° unter Druck geringe Mengen Xanthen (IPATJEW, ORLOW, PETROW, *B.* 60, 133; Ж. 59, 185). Gibt beim Erwärmen mit Benzhydrol und Eisessig + Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2-Methyl-6-benzhydryl-phenol (SCHORIGIN, *B.* 61, 2518). Reaktion mit Triphenylcarbinol s. oben.

Beim Eintragen von konz. Schwefelsäure in ein Gemisch von 1 Mol o-Kresol und 1 Mol Aceton oder von 2 Mol o-Kresol und 1 Mol Phoron in der Kälte und Aufbewahren der Reaktionsgemische bei Zimmertemperatur entsteht 2.6-Dimethyl-2.6-bis-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-heptanon-(4) (NIEDERL, CASTY, *M.* 51, 89, 90). o-Kresol kondensiert sich mit Cyclohexanon in Gegenwart von konz. Salzsäure bei 50° oder in Gegenwart von Chlorwasserstoff in Benzol bei 0° zu 1.1-Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-cyclohexan (I. G. Farbenind., D.R.P. 467728, 484739; *C.* 1929 I, 3145; 1930 I, 2640; *Frdl.* 16, 409, 1982). Gibt mit Benzaldehyd in Gegenwart von verd. Schwefelsäure (R. MEYER, FUNKE, *B.* 57, 1363) oder von Zinkchlorid (ORNDORFF, MCNULTY, *Am. Soc.* 49, 995) 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan. Gibt mit Zinkcyanid und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol 2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd und 4-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (BELL, HENRY, *Soc.* 1928, 2222). o-Kresol kondensiert sich mit Trichloracetonitril bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Chlorbenzol unter Einleiten von Chlorwasserstoff bei ca. 60° zu ω.ω.ω-Trichlor-4-oxy-3-methyl-acetophenon (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] 123, 269). Liefert bei der Kondensation mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Zinkstaub 4-Benzoyloxy-3-methyl-benzophenon (ORNDORFF, MCNULTY, *Am. Soc.* 49, 996). Geschwindigkeit der Veresterung mit Benzoylchlorid bei 25°: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* 9, 753. Die Einw. von Phthalsäureanhydrid auf o-Kresol führt je nach Mengenverhältnissen, Temperaturen und den angewandten Kondensationsmitteln zu verschiedenen Reaktionsprodukten; so erhält man beim Erhitzen von 1 Tl. o-Kresol mit 1 Tl. Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid und 2 Tln. Borsäure auf 170° bis 180° 2-[2-Oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* 91 [1907], 1635), beim Erhitzen von 2 Tln. o-Kresol mit 3 Tln. Phthalsäureanhydrid und 100 Tln. konz. Schwefelsäure auf 160° 3-Oxy-2-methyl-anthrachinon und andere Produkte (BAEYER, FRAUDE, *A.* 202 [1880], 163), beim Erhitzen von 2 Tln. o-Kresol mit 3 Tln. Phthalsäureanhydrid und 2 Tln. Zinn(IV)-chlorid auf 120—125° o-Kresolphthalein (Syst. Nr. 2539; vgl. H 18, 153) und andere Produkte (BAEYER, *B.* 12 [1879], 237; B., FRAUDE, *A.* 202 [1880], 154), beim Erhitzen mit 1,15 Tln. Phthalsäureanhydrid und 2,3 Tln. Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan 2-[4-Oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure, geringere Mengen 2-[2-Oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure und etwas o-Kresolphthalein (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* 52 [1919], 2103; MITTER, SEN, *J. indian chem. Soc.* 5 [1928], 635); beim Erhitzen von 5 Tln. o-Kresol mit 3 Tln. Phthalsäureanhydrid und 5 Tln. Zinkchlorid auf 120° erhält man o-Kresolphthalein in guter Ausbeute, neben geringen Mengen 1-Oxy-2-methyl-anthrachinon und 3-Oxy-2-methyl-anthrachinon (COPISAROW, *Soc.* 117, 215). o-Kresol gibt bei der Einw. von Natriumrhodanid und Brom in gesättigter methylalkoholischer Natriumbromid-Lösung bei —5° 2-Oxy-5-rhodan-toluol (KAUFMANN, *Ar.* 1929, 210). Gibt beim Erhitzen mit N.N'-Diphenylformamidin auf 183° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge 2-Oxy-3-methylbenzaldehyd (SHOESMITH, HALDANE, *Soc.* 125, 2406). Reaktion mit Hexamethylentetramin: SHONO, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* 31 [1928], 30 B.

Beim Erhitzen von o-Kresol mit Kautschukbromid und Eisenchlorid auf 110—120° entsteht Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-hydrokautschuk (H 30, 62) (GEIGER, *Helv.* 10, 534). Über Bildung von Azofarbstoffen bei der Einw. auf diazotierte Wolle oder Seide vgl. GROOT, *Chem. Weekb.* 21, 453; *C.* 1925 I, 168.

H 351, Textzeile 1 v. u. statt „874“ lies „877“.

Biochemisches Verhalten; Verwendung.

o-Kresol nimmt in Gegenwart von Tyrosinase bei p_H 7,6 keinen Sauerstoff auf (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* 21, 1381). Wird durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von pflanzlichen Peroxydasen, z. B. aus Meerrettich, unter Grünfärbung oxydiert (R. CHODAT in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 1 [Berlin-Wien 1936],

S. 342; vgl. K. ZEILE in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, Band 3 [Leipzig 1941], S. 2600). Über Anwendung dieser Reaktion zur Bestimmung der Wirksamkeit von Peroxydasen vgl. z. B. BANSI, UCKO, *H.* **157**, 203, 217; U., B., *H.* **159**, 241, 252, 257; **164**, 55. — o-Kresol wird durch Bodenbakterien zersetzt (GRAY, THORNTON, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **73**, 78; *C.* **1928** I, 1052). — Physiologisches Verhalten und bactericide Wirkung: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 158, 164; über Wirkung auf Bakterien vgl. ferner z. B. MORGAN, COOPER, *Biochem. J.* **15**, 591; COOPER, FORSTNER, *Biochem. J.* **18**, 944; SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 133; *C.* **1925** I, 2699; KURODA, *Bio. Z.* **169**, 283. Wirkung auf Paramaecien: HEGNER, SHAW, MANWELL, *Am. J. Hyg.* **8** [1928], 571; CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 723; auf Insektenlarven (Agriotes): TATTERSFIELD, ROBERTS, *Ber. Physiol.* **4**, 320; *C.* **1921** I, 232.

Überführung in Harze durch Oxydation: F. FISCHER, D.R.P. 347521; *Frdl.* **13**, 684; Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 357756; *C.* **1922** IV, 956; *Frdl.* **14**, 670; PUMMERER, D.R.P. 370083; *Frdl.* **14**, 671; durch Einw. von Schwefel: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 379003; *Frdl.* **14**, 646. Darstellung eines nichtfärbenden Schwefelderivats, das zur Fixierung basischer Farbstoffe dienen kann: BAYER & Co., D.R.P. 406675; *C.* **1925** I, 1670; *Frdl.* **14**, 1072. Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: I. G. Farbenind., D.R.P. 427970; *C.* **1926** II, 654; *Frdl.* **15**, 801.

Analytisches; Salze des o-Kresols.

Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe verschiedener Reaktionen: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 32. o-Kresol gibt mit Natriumnitrit und Natrium- oder Kaliumnitrat in konz. Salzsäure eine grüne Färbung, die beim Zufügen von Formaldehyd-Lösung in Blau, beim nachfolgenden Eingießen in Ammoniak in Olivgrün übergeht; die Reaktion eignet sich zur Unterscheidung von Phenol und von m- und p-Kresol (WARE, *Analyst* **52**, 335; *C.* **1927** II, 1182). Gibt bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit Millons Reagens in salpetersaurer Lösung eine schwache Orangefärbung, die auf Zusatz von Formaldehyd-Lösung in Grüngelb übergeht (CHAPIN, *J. ind. eng. Chem.* **12** [1920], 772). Gibt mit Selendioxyd oder Natriumselenit in konz. Schwefelsäure eine dunkelgrüne, in Rötlichbraun übergehende Färbung (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 812; *C.* **1926** II, 925). Farbreaktionen mit Formaldehyd, Dioxyaceton und Weinsäure in konz. Schwefelsäure: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 251; *C.* **1929** II, 2702. Gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 375; *C.* **1927** II, 143). Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung von alkal. Lösungen des entstandenen Farbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* **48**, 812. Versuche zum Nachweis neben anderen Phenolen durch Fällung mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 259; *C.* **1929** II, 2703. Unterscheidung von m-Kresol mit Hilfe von Vanillin und konz. Salzsäure in Alkohol: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2** [1929], 266. — Das Phenylurethan schmilzt bei 143° (FROMM, ECKHARD, *B.* **56**, 953).

Über bromometrische Bestimmung von o-Kresol (vgl. H 352), auch neben Phenol und in Gemischen mit m- und p-Kresol, vgl. z. B. FOX, BARKER, *J. Soc. chem. ind.* **39** [1920], 171 T; FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* **46**, 2505; ULLRICH, KATHER, *Z. ang. Ch.* **39**, 230; DANCKWORTT, SIEBLER, *Ar.* **1926**, 442; OSHIMA, TAKAHASHI, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **30**, 163 B; *C.* **1927** II, 2746; DITZ, *Fr.* 77, 196, 200, 201. Bestimmung neben m- und p-Kresol durch Umsetzung mit Chloressigsäure in alkal. Lösung und fraktionierte Fällung der entstandenen Kresoxyessigsäure mit Salzsäure: TANAKA, KOBAYASHI, *J. Fac. Eng. Tokyo Univ.* **17** [1926/28], 130; BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045. Bestimmung durch Titration (Tüpfelreaktion) mit diazotiertem 4-Nitro-anilin: CHAPIN, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 569; *C.* **1920** IV, 337. Nachweis und colorimetrische Bestimmung mit Hilfe von diazotierter Sulfanilsäure: HANKE, KOESSLER, *J. biol. Chem.* **50**, 235, 247, 271; REMY, *Z. Hyg. Inf.-Kr.* **109**, 471; *C.* **1929** II, 615. Verhalten bei der colorimetrischen Phenolbestimmung nach FOLIN, DENIS: CHAPIN, *J. biol. Chem.* **47**, 312.

Kaliumsalz. Sehr hygroskopische Nadeln (MELDRUM, PATEL, *J. indian chem. Soc.* **5**, 93; *C.* **1928** I, 2388). — Verbindung mit Äthylendiamin $2C_7H_8O + C_2H_8N_2$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 48° (PUSHIN, SLADOVICH, *Soc.* **1928**, 839). Bildet Eutektika mit Äthylendiamin (F: —17° bei 32,5 Mol.-% o-Kresol) und mit o-Kresol (F: 8,5° bei 85 Mol-% o-Kresol).

Funktionelle Derivate des o-Kresols.

2-Methoxy-toluol, Methyl-o-tolyl-äther, o-Kresol-methyläther $C_8H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 352; E I 171). *B.* Aus o-Kresol und Dimethylsulfat in starker Natronlauge bei 40° (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 637). — Fluorescenzspektrum des Dampfes: MARSH,

Soc. **125**, 419, 420. Tesla-Luminescenzspektrum des Dampfes: MACMASTER, RUSSELL. STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Methyl-o-tolyl-äther: STEWART, *Phys. Rev.* [2] **33**, 893; *C.* **1929** II, 1258. Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 1,0 (verd. Lösung in Benzol) (WILLIAMS, *Phys. Z.* **29** [1928], 684). Geschwindigkeit der Reaktion von Allylbromid mit Pyridin in Methyl-o-tolyl-äther: KERR, *Soc.* **1929**, 241.

Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxyd- oder Platin-Anoden in verd. Schwefelsäure Toluhydrochinon, 4-Oxy-4'-methoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl(?) und andere Produkte; bei einigen Versuchen wurde auch 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl erhalten (FICHTER, RIS, *Helv.* **7**, 810). Beim Einleiten von Bromdampf in eine Lösung von Methyl-o-tolyl-äther in starker Essigsäure bildet sich 5-Brom-2-methoxy-toluol (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1985). Liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (3% SO_3) bei höchstens 15° 2-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(5) und 4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1992; vgl. KOLHATKAR, BOKIL, *J. indian chem. Soc.* **7**, 843; *C.* **1931** I, 1440). Gibt bei der Einw. von $^1/_2$ Mol Tellurtetrachlorid in siedendem Chloroform 4-Methoxy-3-methyl-phenyltellurtrichlorid (Syst. Nr. 1591a); die Reaktion verläuft leichter als bei Methyl-m- und -p-tolyläther (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1082, 1086). Liefert mit Triphenylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 4-Methoxy-3-methyl-tetraphenylmethan (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 637). Kondensiert sich mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid in Benzol zu 4-Methoxy-3-methyl-acetophenon und geringen Mengen einer bei 102—103° schmelzenden Verbindung (STADNIKOW, BARYSCHEWA, *B.* **61**, 1997).

2-Äthoxy-toluol, Äthyl-o-tolyl-äther, o-Kresol-äthyläther $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 352; E I 171). Wird beim Erhitzen mit Natrium im Rohr auf 260° unter Bildung von o-Kresol, Äthylen und wahrscheinlich Äthan gespalten (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2035). Liefert mit Triphenylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure 4-Äthoxy-3-methyl-tetraphenylmethan (HARDY, *Soc.* **1929**, 1008). Gibt mit p-Chinon-monoxim bei Gegenwart von Schwefelsäure (D: 1,71) ein braunes Indophenol (AGFA, D.R.P. 333897; *C.* **1921** II, 737; *Frdl.* **13**, 351).

[β-Chlor-äthyl]-o-tolyl-äther $C_9H_{11}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erwärmen von o-Kresol mit p-Toluolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] und Natronlauge auf dem Wasserbad (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 645). — Kp_{762}: 227—229°.

[β-Brom-äthyl]-o-tolyl-äther $C_9H_{11}OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (H 352). Riecht süßlich. Kp_{20}: 133—134° (RINDFUSZ, GINNINGS, HARNACK, *Am. Soc.* **42**, 161). D^{29}: 1,360. n_D^{27}: 1,544. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Zinkchlorid unter Rückfluß geringe Mengen 7-Methyl-cumaran.

[γ-Brom-propyl]-o-tolyl-äther $C_{10}H_{13}OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus o-Kresol-natrium und Trimethylenbromid in siedendem absolutem Alkohol (RINDFUSZ, GINNINGS, HARNACK, *Am. Soc.* **42**, 160). — Erfrischend riechendes Öl. Kp_{20}: 154—156°. D^{29}: 1,299. n_D^{27}: 1,535. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Zinkchlorid unter Rückfluß geringe Mengen 8-Methyl-chroman.

Isoamyl-o-tolyl-äther $C_{12}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-toluol mit Natriumisoamylat-Lösung unter Zusatz von Kupferacetat und Ultraviolett-Bestrahlung (ROSENMUND, LUXAT, TIEDEMANN, *B.* **56**, 1955). — Kp: 213°.

Allyl-o-tolyl-äther $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$ (E I 171). Kp_{26}: 104° (SCHORIGIN, *B.* **60**, 2372 Anm. 8). D_4^{15}: 0,9698 (SCH.); $D_4^{15,4}$: 0,9687 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). $n_\alpha^{15,4}$: 1,5144; $n_D^{15,4}$: 1,5188; $n_\beta^{15,4}$: 1,5311; $n_\gamma^{15,4}$: 1,5416 (v. AU.). — Liefert bei mehrtägigem Erwärmen mit Natrium in Toluol auf 100° im Rohr o-Kresol und andere Produkte (SCH.).

Phenyl-o-tolyl-äther, 2-Methyl-diphenyläther $C_{13}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 353; E I 171). Wird durch Natrium bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° im Rohr nicht verändert; bei 6-stdg. Erhitzen auf 200—270° erhält man ein Gemisch von o-Kresol und Phenol und geringe Mengen Benzol und Toluol (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2035).

[β-Oxy-äthyl]-o-tolyl-äther, Äthylenglykol-mono-o-tolyläther, β-o-Kresoxy-äthylalkohol $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (E I 171). *B.* Aus o-Kresol-natrium und Äthylenchlorhydrin in siedendem absolutem Alkohol (RINDFUSZ, GINNINGS, HARNACK, *Am. Soc.* **42**, 161). — Kp_{20}: 143—145°. D^{29}: 1,079. n_D^{27}: 1,528. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in trocknem Benzol 7-Methyl-cumaran; geringe Mengen dieser Verbindung entstehen auch beim Kochen mit wasserfreiem Zinkchlorid unter Rückfluß.

β.β'-Di-o-kresoxy-diäthylsulfid $C_{18}H_{22}O_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus β.β'-Dichlor-diäthylsulfid und o-Kresol in siedender alkoholischer Natronlauge (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **42**, 1219, 1220). — Nadeln (aus Alkohol). F: 46,5° (korr.). Schwer löslich in 70%igem Alkohol.

[γ-Oxy-propyl]-o-tolyl-äther, Trimethylenglykol-mono-o-tolyläther, γ-o-Kresoxy-propylalkohol $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$. *B.* Aus o-Kresolnatrium und

Trimethylenchlorhydrin in siedendem absolutem Alkohol (RINDFUSZ, GINNINGS, HARNACK, *Am. Soc.* **42**. 160). — Öl. Kp_{42}: 174—176°. D^{20}: 1,053. n_D^{20}: 1,523. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in trocknem Benzol 8-Methyl-chroman; geringe Mengen dieser Verbindung entstehen auch beim Kochen mit wasserfreiem Zinkchlorid unter Rückfluß.

Phosphorsäure-mono-[β.β'-di-o-kresoxy-isopropylester], Mono-[β.β'-di-o-kresoxy-isopropyl]-phosphat, Glycerin-α.α'-di-o-tolyläther-β-phosphat $C_{17}H_{21}O_6P$ = $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2)_2CH\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Umsetzung von Glycerin-di-o-tolyläther (H 6, 354) mit Phosphoroxychlorid und Pyridin in Chloroform bei 0° und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis (BOYD, LADHAMS, *Soc.* **1928**, 220). — $Na_2C_{17}H_{19}O_6P + 10H_2O$. Nadeln.

Orthoameisensäure-tri-o-tolylester, Tri-o-tolyl-orthoformiat, Tri-o-kresoxy-methan $C_{22}H_{22}O_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_3CH$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von o-Kresolkalium mit Chloroform (DRIVER, *Am. Soc.* **46**, 2092). — Nadeln (aus Petroläther). F: 96°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in Benzol. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Wird von siedender neutraler Permanganat-Lösung nur langsam oxydiert. Zersetzt sich bei der Einw. von konz. Salpetersäure. Beim Kochen mit Alkalilaugen erfolgt keine Hydrolyse.

Essigsäure-o-tolylester, o-Tolylacetat, o-Kresylacetat $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 355; E I 172). Kp_{12}: 87° (v. AUWERS, LECHNER, BUNDESMANN, *B.* **58**, 41). — Lagert sich beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 20° in 2-Methyl-4-acetyl-phenol, beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120—165° in 2-Methyl-6-acetyl-phenol um (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 88; vgl. v. AU., LE., B.; v. AU., B., WIENERS, *A.* **447**, 180). Bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat in Wasser bilden sich geringe Mengen einer Verbindung, deren Phenylhydrazon $C_{36}H_{38}O_{12}N_8$ bei 220° schmilzt (SIDGWICK, ALLOTT, *Soc.* **123**, 2820). Liefert beim Erhitzen mit Natrium auf dem Wasserbad hauptsächlich o-Kresol, Essigsäure, Aceton und Äthylacetat, geringere Mengen 2.8-Dimethyl-chromon und 1-Oxy-3.5-dimethyl-xanthon und wenig nicht rein erhaltene o-Kresotinsäure (HALL, *Soc.* **125**, 2267).

Chloressigsäure-o-tolylester, o-Tolylchloracetat $C_9H_9O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (E I 172). Kp_{26}: 151—152° (MAMELI, *G.* **56**, 764).

Propionsäure-o-tolylester, o-Tolylpropionat $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von o-Kresol mit 1½ Mol Propionylchlorid auf 130—140° (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1273). — Öl. Kp_{12}: 99°. — Lagert sich bei 3-stdg. Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120° in 2-Methyl-4-propionyl-phenol und 2-Methyl-6-propionyl-phenol um.

Isobuttersäure-o-tolylester, o-Tolylisobutyrat $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Kresol und Isobuttersäure durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid (v. AUWERS, BAUM, LORENZ, *J. pr.* [2] **115**, 93). — Angenehm ätherisch riechendes Öl. Kp_{16}: 112°. $D_4^{16,6}$: 1,0036. $n_\alpha^{16,6}$: 1,4887; $n_{He}^{16,6}$: 1,4925; $n_\beta^{16,6}$: 1,5022; $n_\gamma^{16,6}$: 1,5104. — Lagert sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100—110° in 2-Methyl-4-isobutyryl-phenol und 2-Methyl-6-isobutyryl-phenol um.

Oxalsäure-di-o-tolylester, Di-o-tolyl-oxalat $C_{16}H_{14}N_4$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 355). *B.* Bei allmählicher Einw. von Oxalylchlorid auf o-Kresol in Gegenwart von Natrium in Äther (MIKŠIĆ, PINTEROVIĆ, *J. pr.* [2] **119**, 233). — F: 90—91°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Fumarsäure-di-o-tolylester, Di-o-tolyl-fumarat $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Fumarsäuredichlorid und o-Kresol (ANSCHÜTZ, *B.* **60**, 1321). — Tafeln (aus Eisessig), F: 88—89°; Nadeln (aus Alkohol), F: 85°. Kp_{12}: 225°.

Kohlensäure-di-o-tolylester, Di-o-tolyl-carbonat $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_2CO$ (H 356; E I 172). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von o-Kresol mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid, Zinkchlorid oder Zinn(IV)-chlorid auf 100°, 125° bzw. 130° (GOMBERG, ANDERSON, *Am. Soc.* **47**, 2025). — Darstellung durch Einleiten von Phosgen in eine Lösung von o-Kresol in verd. Natronlauge: COPISAROW, *Soc.* **1929**, 588. — F: 60° (G., A.).

Carbamidsäure-o-tolylester, o-Tolylcarbamat $C_8H_9O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-o-tolylester (H 356) und Ammoniak (OESPER, BROKER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 2609). Aus o-Kresol und Carbamidsäurechlorid (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 168). — Krystalle (aus Alkohol), F: 160° (OE., B., C.); Nadeln, F: 155° unter Trübung (A.). Schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol und Methanol (A.).

Carbhydroxamsäure-o-tolylester $C_8H_9O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* Analog Carbhydroxamsäurephenylester (S. 157) (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* **47**, 2607). — F: 116°.

o-Kresoxyessigsäure, O-o-Tolyl-glykolsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 356; E I 172). Darstellung aus o-Kresol und Chloressigsäure in Gegenwart von Alkali: HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1537; MAMELI, *G.* **56**, 762; BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045. — F: 151—152° (H., St.; M.; Br.; BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 295), 150,2° (TANAKA, KOBAYASHI, *J. Fac. Eng. Tokyo Univ.* **17**, 130; *C.* **1928** I, 1344). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25° (aus der elektrischen Leitfähigkeit in wäßr. Lösung): $6,8\times10^{-4}$ (Br.; vgl. Br., ROLLMANN, *B.* **62**, 2695). — Wird bei der Wasserdampfdestillation oder beim Kochen mit verd. Mineralsäuren schwerer hydrolysiert als m- und p-Kresoxyessigsäure (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1538). Liefert beim Kochen mit 2 Mol Phosphorpentoxyd in Benzol (STOERMER, BARTSCH, *B.* **33** [1900], 3179) oder beim Kochen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol und folgenden Behandeln mit 3—4 Mol Aluminiumchlorid (MAMELI, *G.* **52** I, 328) 7-Methyl-cumaranon.

Ammoniumsalz. Zersetzt sich bei 126° (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1538). — Natriumsalz. Leicht löslich (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045).

Chlorid, o-Kresoxyacetylchlorid $C_9H_9O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmen von o-Kresoxyessigsäure mit Thionylchlorid (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1538; MAMELI, *G.* **56**, 763). — F: 29—30° (H., St.). Kp_{10}: 120° (H., St.); Kp_{15}: 153° bis 155° (M.). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in kaltem Benzol oder Schwefelkohlenstoff 7-Methyl-cumaranon (H., St.; M.).

Amid, o-Kresoxyacetamid $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 356). *B.* Durch Erhitzen von Ammonium-o-kresoxyacetat auf 135° unter 10 mm Druck (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1539). Aus o-Kresoxyacetylchlorid und überschüssigem Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbad (H., St.). Beim Behandeln von o-Kresoxyessigsäure-äthylester (E I 172) mit Natriumamid (MAMELI, *G.* **52** I, 328). — Prismen (aus Benzol). F: 127° (H., St.), 138° (M.). Leicht löslich in warmem Methanol, Alkohol und Benzol (H., St.). — Wird durch siedendes Wasser langsam hydrolysiert (H., St.).

Nitril, o-Kresoxyacetonitril $C_9H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von o-Kresoxyacetamid mit Phosphorpentoxyd auf 120—150° (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1540). — Gelbes Öl. Kp_{10}: 133°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch siedende wäßrige Natronlauge leicht hydrolysiert.

Schwefelsäure-mono-o-tolylester, Mono-o-tolylsulfat, o-Tolylschwefelsäure, o-Kresylschwefelsäure $C_7H_8O_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$ (H 358). *V.* In geringer Menge in den Gonaden der Qualle Rhizostoma Cuvieri (HAUROWITZ, *H.* **122**, 152). — Kaliumsalz. Löst sich in Wasser von 17° zu 22%; sehr leicht löslich in 5% Wasser enthaltendem Aceton, sehr schwer in kaltem Alkohol und Aceton (BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* **1926**, 688).

Phosphorigsäure-tri-o-tolylester, Tri-o-tolylphosphit, Tri-o-kresoxyphosphin $C_{21}H_{21}O_3P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_3P$ (E I 173). Kp_{11}: 238° (BROEKER, *J. pr.* [2] **118**, 288).

Phosphorigsäure-di-o-tolylester-chlorid, Di-o-kresoxychlorphosphin $C_{14}H_{14}O_2ClP = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_2PCl$ (E I 173). Kp_{11}: 190° (BROEKER, *J. pr.* [2] **118**, 288).

Phosphorigsäure-o-tolylester-dichlorid, o-Kresoxydichlorphosphin $C_7H_7OCl_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot PCl_2$ (E I 173). Kp_{11}: 106° (BROEKER, *J. pr.* [2] **118**, 288).

Pyrophosphorsäure-di-o-tolylester, Di-o-tolylpyrophosphat $C_{14}H_{16}O_7P_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot PO(OH)]_2O$. *B.* Aus o-Kresol und Phosphoroxychlorid in Pyridin (NEUBERG, JACOBSOHN, *Bio. Z.* **199**, 510). — Die freie Säure wird aus der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes weder durch Essigsäure noch durch Mineralsäuren gefällt. — Das Kaliumsalz wird durch Phosphatasen aus Aspergillus oryzae und aus Pferdeleber und Pferdenieren hydrolysiert; Phosphatase aus Pferdemuskel wirkt nur langsam ein. — Fällungsreaktionen: N., J. — $K_2C_{14}H_{14}O_7P_2$ (bei 100° im Hochvakuum). Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton und Chloroform.

Phosphorsäure-tri-o-tolylester, Tri-o-tolylphosphat, Tri-o-kresylphosphat $C_{21}H_{21}O_4P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_3PO$ (H 358; E I 173). Reinigung durch Behandlung mit warmer verd. Natronlauge: BASF, D.R.P. 396784; *C.* **1924** II, 1403; *Frdl.* **14**, 420; durch Behandlung mit aktiver Kohle bei höherer Temperatur: BASF, D.R.P. 401872; *C.* **1925** I, 297; *Frdl.* **14**, 521. — E: 11° (BASF, D.R.P. 396784). — Technisches Trikresylphosphat besteht hauptsächlich aus Tri-o-tolylphosphat (TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 192); Verwendung als Weichmacher: DURRANS, Solvents, S. 192, 231, 232; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 235. Toxizität in Beziehung zur technischen Verwendung: F. FLURY, O. KLIMMER in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 180. [OSTERTAG]

Substitutionsprodukte des o-Kresols.

3-Chlor-2-oxy-toluol, 6-Chlor-o-kresol C_7H_7OCl, s. nebenstehende Formel (E I 173). *B.* Neben 5-Chlor-2-oxy-toluol beim Chlorieren von o-Kresol in Sodalösung (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 160; *C.* **1928** II, 767). — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure 6-Chlor-4-nitroso-o-kresol (Syst. Nr. 671a) (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1271 Anm. 3).

3-Chlor-2-chloracetoxy-toluol, [6-Chlor-2-methyl-phenyl]-chloracetat $C_9H_8O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 6-Chlor-o-kresol durch Erhitzen mit Chloracetylchlorid (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **464**, 309). — Öl. Kp_{12}: 138°. — Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid anfangs auf 100—120°, dann auf 140° entsteht 6-Chlor-4-chloracetyl-o-kresol.

4-Chlor-2-oxy-toluol, 5-Chlor-o-kresol C_7H_7OCl, s. nebenstehende Formel (E I 174). Zur Bildung durch Diazotieren und Verkochen von 4-Chlor-2-amino-toluol vgl. v. AUWERS, SCHORNSTEIN, *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924], 71; HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 2037. — Nadeln (aus Petroläther). F: 73° (H., M.), 73—74° (v. AU., SCH.). — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure 5-Chlor-4-nitroso-o-kresol (Syst. Nr. 671a) (H., M.).

5-Chlor-2-oxy-toluol, 4-Chlor-o-kresol C_7H_7OCl, s. nebenstehende Formel (H 359; E I 174). *B.* Neben 3-Chlor-2-oxy-toluol aus o-Kresol beim Chlorieren in Sodalösung (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 160; *C.* **1928** II, 767) oder beim Kochen mit Selenoxychlorid in Chloroform (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3267). — F: 48° (M., B.). Kp: 223° (SIDGWICK, TURNER, *Soc.* **121**, 2261). — Geschwindigkeit der Abspaltung von Chlorwasserstoff bei der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel in Kalilauge: KELBER, *B.* **54**, 2259. Liefert bei Einw. eines Gemisches aus Isopropylalkohol und wasserfreier Schwefelsäure bei 80° sowie bei der Einw. von Propylen in Dekahydronaphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 10—15 Atm. Druck und 100—120° nicht näher beschriebenes 5-Chlor-2-oxy-1-methyl-x-isopropyl-benzol (Kp: 230° bis 260°); reagiert analog mit Butylalkohol (I. G. Farbenind., D.R.P. 495717; *C.* **1930** II, 984; *Frdl.* **16**, 387).

ω-Chlor-2-acetoxy-toluol, 2-Acetoxy-1-chlormethyl-benzol, 2-Acetoxy-benzylchlorid $C_9H_9O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von 2-Acetoxybenzylalkohol mit Thionylchlorid in Gegenwart von Diäthylanilin und nachfolgendes Erhitzen auf 110—120° (GRAY, *Soc.* **127**, 1155). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{14}: 135°.

Kohlensäure-bis-[2-chlormethyl-phenylester], Bis-[2-chlormethyl-phenyl]-carbonat $C_{15}H_{12}O_3Cl_2 = (CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CO$ (E I 174). Liefert beim Kochen mit Hexamethylentetramin in 70%igem Alkohol und Destillieren des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf Salicylaldehyd (Fabr. de Laire, D.R.P. 268786; *C.* **1914** I, 589; *Frdl.* **11**, 197).

3.5-Dichlor-2-oxy-toluol, 4.6-Dichlor-o-kresol $C_7H_6OCl_2$, s. nebenstehende Formel (H 359; E I 174). *B.* Beim Leiten von Chlor in unverdünntes o-Kresol bei 35—40° (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 159; *C.* **1927** II, 1344) oder in die Lösung in Eisessig (KOHN, ARON, *M.* **53/54**, 50). Beim Eintropfen einer Lösung von diazotiertem 3.5-Dichlor-2-amino-toluol in ein Gemisch aus konz. Schwefelsäure und wasserfreiem Natriumsulfat unter Einleiten von Wasserdampf bei 150° (B.). — Nadeln (aus Petroläther oder Eisessig). F: 56°; Kp: 226,5° (B.). — Basische Wismutverbindung $(C_7H_5OCl_2)_2Bi \cdot OH + Bi_2O_3$. Zimtbraunes amorphes Pulver (B., *Chem. Listy* **21**. 160; *C.* **1927** II, 1344).

Salpetersäure-dichlor-methylchinitrol aus 4.6-Dichlor-o-kresol $C_7H_6O_5N_2Cl_2 = ClC{<}{CH \cdot CCl(NO_2) \atop CH{=}C(CH_3)}{>}C(OH) \cdot O \cdot NO_2$ (E I 174). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1, 6.

3.5-Dichlor-2-methoxy-toluol, Methyl-[4.6-dichlor-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$ (H 359). *B.* Aus 4.6-Dichlor-o-kresol, Dimethylsulfat und Natronlauge (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 160; *C.* **1927** II, 1344). — Aromatisch riechende Nadeln (aus Benzol). F: 33°. Kp: 230°.

3.5-Dichlor-2-äthoxy-toluol, Äthyl-[4.6-dichlor-2-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{10}OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-o-kresol, Diäthylsulfat und Natronlauge (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 160; *C.* **1927** II, 1344). — Nadeln (aus Petroläther). F: 27,5°. Riecht angenehm aromatisch.

3.5-Dichlor-2-acetoxy-toluol, [4.6-Dichlor-2-methyl-phenyl]-acetat $C_9H_8O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-o-kresol, Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 160; *C.* **1927** II, 1344). — Nadeln (aus Petroläther). F: 28,5°. Kp: 254°.

Bezifferung der vom o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 322.

Phosphorsäure-tris-[4.6-dichlor-2-methyl-phenylester] $C_{21}H_{15}O_4Cl_6P$ = $(CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O)_3PO$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-o-kresol und Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 161; *C.* **1927** II, 1344). — Nadeln. F: 248° (Zers.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Eisessig.

4.5-Dichlor-2-oxy-toluol, 4.5-Dichlor-o-kresol $C_7H_6OCl_2$, s. nebenstehende Formel.

Salpetersäure-dichlornitro-methylchinitrol aus 4.5-Dichlor-o-kresol $C_7H_5O_5N_2Cl_2$ = $ClC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl \cdot C(NO_2)_2}{CH{=}C(CH_3)}}{>}C(OH) \cdot O \cdot NO_2$ (E I 174). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1, 6.

Kohlensäure-bis-[2-dichlormethyl-phenylester], Bis-[2-dichlormethyl-phenyl]-carbonat $C_{15}H_{10}O_3Cl_4$ = $(CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CO$ (E I 174). *B.* Die Bildung aus Di-o-tolyl-carbonat und der berechneten Menge Chlor bei 180° nach RASCHIG (E I 174; vgl. SHOESMITH, *Soc.* **123**, 2699) wird durch Bestrahlung mit Sonnenlicht beschleunigt (COPISAROW, *Soc.* **1929**, 588). — Liefert beim Kochen mit 80%iger Ameisensäure, mit einem Gemisch aus 80%iger Ameisensäure und wasserfreier Oxalsäure, mit Natriumacetat in alkoh. Lösung (SH., *Soc.* **123**, 2700) oder beim Erhitzen mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge auf 100° Salicylaldehyd (Co.).

3.4.5-Trichlor-2-oxy-toluol, 4.5.6-Trichlor-o-kresol $C_7H_5OCl_3$, Formel I.

Salpetersäure-trichlor-methylchinitrol aus 4.5.6-Trichlor-o-kresol $C_7H_5O_4N_2Cl_3$ = $CH_3 \cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(O \cdot NO_2) \cdot CCl(NO_2)}{CH{-\!-\!-}CCl}}{>}CCl$ (E I 175). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1, 6.

3.5.6-Trichlor-2-oxy-toluol, 3.4.6-Trichlor-o-kresol $C_7H_5OCl_3$, Formel II.

Salpetersäure-trichlor-methylchinitrol aus 3.4.6-Trichlor-o-kresol $C_7H_5O_6N_2Cl_3$ = $CH_3 \cdot (NO_2)C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(O \cdot NO_2) \cdot CCl}{CCl{=\!=\!=}CCl}}{>}CH$ (E I 175). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1, 6.

I. II. III. IV. V. VI.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-oxy-toluol, 3.4.5.6-Tetrachlor-o-kresol $C_7H_4OCl_4$, Formel III (E I 175). *B.* Durch Einw. von Zinn(II)-chlorid auf 2.3.3.4.5.5-Hexachlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-on-(6) (ZINCKE, PFAFFENDORF, *A.* **394** [1912], 4) und auf 1.3.4.5.5.6-Hexachlor-1-methyl-cyclohexen-(3)-on-(2) oder 1.2.3.4.5.5-Hexachlor-1-methyl-cyclohexen-(3)-on-(6) (Z., *A.* **417** [1918], 204).

Salpetersäure-tetrachlor-methylchinitrol aus 3.4.5.6-Tetrachlor-o-kresol $C_7H_4O_4N_2Cl_4$ = $CH_3 \cdot (NO_2)C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(O \cdot NO_2) \cdot CCl}{CCl{=\!=\!=}CCl}}{>}CCl$ (E I 175). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1, 6.

3-Brom-2-oxy-toluol, 6-Brom-o-kresol C_7H_7OBr, Formel IV (H 360). *B.* Man bromiert das Bariumsalz der o-Kresol-sulfonsäure-(4) mit Brom in wäßr. Essigsäure unterhalb 20° und spaltet die Sulfogruppe durch Kochen mit starker Schwefelsäure ab (BRUBAKER, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 2290). Aus 6-Acetoxymercuri-o-kresol beim Behandeln mit Brom-Kaliumbromid-Lösung (MAMELI, *G.* **56**, 955). — Kp: 210° (M.); Kp_7: 71—73° (korr.) (B., A.).

4-Brom-2-oxy-toluol, 5-Brom-o-kresol C_7H_7OBr, Formel V. *B.* Aus 4-Brom-2-amino-toluol durch Diazotieren und Verkochen mit verd. Schwefelsäure (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 2037). — Nadeln (aus Petroläther). F: 78°. — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure 5-Brom-4-nitroso-o-kresol (Syst. Nr. 671a).

5-Brom-2-oxy-toluol, 4-Brom-o-kresol C_7H_7OBr, Formel VI (H 360). *B.* Aus o-Kresol und Brom in Sodalösung (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 158; *C.* **1928** II, 767). Aus 4-Acetoxymercuri-o-kresol beim Behandeln mit Brom-Kaliumbromid-Lösung in Wasser (MAMELI, *G.* **56**, 954). — F: 64° (M.), 63—64° (T.), 62,5° (RAIFORD, COUTURE, *Am. Soc.* **44**, 1793). Kp_{18}: 137—143° (T.).

5-Brom-2-methoxy-toluol, Methyl-[4-brom-2-methyl-phenyl]-äther C_8H_9OBr = $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Methyl-o-tolyl-äther in wäßr. Essigsäure mit dampfförmigem Brom (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1985). Bei der Einw. von

Dimethylsulfat auf 4-Brom-o-kresol (GOMBERG, ANDERSON, *Am. Soc.* **47**, 2026). Beim Einleiten von 1 Mol dampfförmigem Brom in eine mit wenig Schwefelsäure versetzte wäßrige Lösung des Natriumsalzes der 2-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(5) (M., SH., *Soc.* **123**, 1984). — Aromatisch riechende Tafeln mit $1^1/_2$ H_2O (aus verd. Essigsäure) (M., SH.); Tafeln (aus Alkohol) (G., A.). F: 74° (M., SH.), 68° (G., A.). Leicht löslich in Eisessig, Benzol oder Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Aceton, schwer in heißem Wasser (M., SH.). — Liefert beim Kochen mit Kaliumpermanganat in Kalilauge 5-Brom-2-methoxy-benzoesäure (M., SH.).

ω-Brom-2-methoxy-toluol, 2-Methoxy-1-brommethyl-benzol, 2-Methoxy-benzylbromid $C_8H_9OBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (E I 176). *B.* Zur Bildung durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von 2-Methoxy-benzylalkohol in Benzol vgl. LAPWORTH, SHOESMITH, *Soc.* **121**, 1396. — Tafeln (aus Petroläther). F: 46° (SH., *Soc.* **123**, 2701). Kp_{18}: 118° (L., SH.). Reizt schwach zu Tränen (L., SH., *Soc.* **121**, 1397 Anm.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Natronlauge bei 20° und 55° und durch verd. Alkohol sowie wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 25°: LA., SH., *Soc.* **121**, 1398. Geschwindigkeit der Reduktion durch Jodwasserstoff in Eisessig bei 25°: LA., SH., *Soc.* **121**, 1399.

5-Chlor-3-brom-2-oxy-toluol, 4-Chlor-6-brom-o-kresol C_7H_6OClBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Fällen der alkal. Lösung von Tris-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-selenoniumbromid mit verd. Essigsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Chlorwasser (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3262, 3267). — F: 48°.

3.5-Dichlor-6-brom-2-oxy-toluol, 4.6-Dichlor-3-brom-o-kresol $C_7H_5OCl_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dichlor-3.5-dibrom-o-kresol durch Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessig (KOHN, ARON, *M.* **53/54**, 57). — Nadeln (aus Ligroin + Petroläther). F: 68°.

3.5-Dichlor-6-brom-2-methoxy-toluol, Methyl-[4.6-dichlor-3-brom-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_7OCl_2Br = CH_3 \cdot C_6HCl_2Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-3-brom-o-kresol durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge auf dem Wasserbad (KOHN, ARON, *M.* **53/54**, 58). — Nadeln (aus Alkohol). F: 59°. Kp_{745}: 283—286°.

3.5-Dibrom-2-oxy-toluol, 4.6-Dibrom-o-kresol $C_7H_6OBr_2$, s. nebenstehende Formel (H 360; E I 176). *B.* Aus 1 Mol o-Kresol und 2—4 Mol trocknem Brom unter Ausschluß von Sonnenlicht (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 162, 221; *C.* **1927** II, 1344). Zur Bildung bei der Einw. von 2 Mol Brom auf o-Kresol bei Gegenwart von etwas Eisen nach CLAUS, JACKSON (*J. pr.* [2] **38**, 326) und ZINCKE, HEDENSTRÖM (*A.* **350**, 275) vgl. KOHN, SEGEL, *M.* **46**, 663; RAIFORD, *Am. Soc.* **44**, 160. Aus o-Kresol-sulfonsäure-(4)-methylester durch Einw. von Brom in Methanol auf dem Wasserbad (FRÈREJACQUE, *A. ch.* [10] **14** [1930], 191; vgl. SIMON, F., *C. r.* **178**, 1282). Bei der Behandlung von 3.5-Dibrom-toluol-diazoniumsulfat-(2) mit Wasserdampf bei 135° (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 223; *C.* **1927** II, 1344). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol oder Petroläther). F: 58° (RAIFORD), 57° (BUREŠ). Kp_{745}: 263—266° (Zers.) (KOHN, SEGEL). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig bei 18° 4-Brom-6-nitro-o-kresol und 6-Brom-4-nitro-o-kresol (R.). — Wismutsalz. Gelbbraunes amorphes Pulver (B., *Chem. Listy* **21**, 222; *C.* **1927** II, 1344).

3.5-Dibrom-2-methoxy-toluol, Methyl-[4.6-dibrom-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf 4.6-Dibrom-o-kresol in Natronlauge (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 221; *C.* **1927** II, 1344) oder Kalilauge (KOHN, SEGEL, *M.* **46**, 664). — Nadeln (aus Alkohol). F: 38° (K., S.), 33° (B.). Kp_{742}: 266° bis 269° (K., S.); Kp: 265° (B.). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 3.5-Dibrom-4.6-dinitro-2-methoxy-toluol (K., S.).

3.5-Dibrom-2-äthoxy-toluol, Äthyl-[4.6-dibrom-2-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{10}OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Diäthylsulfat auf die Natriumverbindung des 4.6-Dibrom-o-kresols (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 222; *C.* **1927** II, 1344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 34,5°.

3.5-Dibrom-2-acetoxy-toluol, [4.6-Dibrom-2-methyl-phenyl]-acetat $C_9H_8O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 361). *B.* Beim Behandeln von 4.6-Dibrom-o-kresol mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 222; *C.* **1927** II, 1344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 62°.

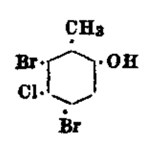
4.6-Dibrom-2-oxy-toluol, 3.5-Dibrom-o-kresol $C_7H_6OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol in Benzol mit wasserfreiem Aluminiumchlorid, neben anderen Produkten (KOHN, JAWETZ, *M.* **44**, 204). — Nadeln (aus Petroläther). Krystallographisches: HLAWATSCH, *M.* **44**, 205. F: 98—101°; Kp_{756}: 283—287° (K., J.). — Die Lösung in Eisessig

Bezifferung der von o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 322.

liefert beim Einleiten von 1 Mol mit Kohlendioxyd verdünntem Chlor 5-Chlor-4.6-dibrom-2-oxy-toluol (K., RABINOWITSCH, *M.* **48**, 372); beim Einleiten von 2 Mol mit Kohlendioxyd verdünntem Chlor unter Eiskühlung entsteht 3.5-Dichlor-4.6-dibrom-2-oxy-toluol (K., R., *M.* **48**, 366). Behandeln mit 1 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung ergibt 4.5.6-Tribrom-2-oxy-toluol (K., SOLTÉSZ, *M.* **46**, 250). Die Lösung in wäßr. Natronlauge liefert mit Jod-Kaliumjodid-Lösung 4.6-Dibrom-3.5-dijod-2-oxy-toluol (K., R., *M.* **48**, 367). Nitrierung mit rauchender Salpetersäure führt zu 4.6-Dibrom-3.5-dinitro-2-oxy-toluol (K., WEISSBERG, *M.* **45**, 300).

4.6-Dibrom-2-methoxy-toluol, Methyl-[3.5-dibrom-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8OBr_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-2-oxy-toluol mit Dimethylsulfat und Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 369). — Öl. Kp_{743}: 268—272°. — Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure ergibt 4.6-Dibrom-3.5-dinitro-2-methoxy-toluol.

5-Chlor-4.6-dibrom-2-oxy-toluol, 4-Chlor-3.5-dibrom-o-kresol $C_7H_5OClBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von 1 Mol mit Kohlendioxyd verdünntem Chlor in eine Lösung von 4.6-Dibrom-2-oxy-toluol in Eisessig (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 372). — Krystalle (aus Ligroin). F: 112—113°. — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Brom 5-Chlor-3.4.6-tribrom-2-oxy-toluol; die Lösung in Natronlauge ergibt mit Jod-Kaliumjodid-Lösung 5-Chlor-4.6-dibrom-3-jod-2-oxy-toluol.



5-Chlor-4.6-dibrom-2-methoxy-toluol, Methyl-[4-chlor-3.5-dibrom-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_7OClBr_2 = CH_3\cdot C_6HClBr_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 5-Chlor-4.6-dibrom-2-oxy-toluol mit Dimethylsulfat und Kalilauge (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 373). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81°. Kp_{744}: 300—312°.

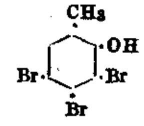
3.5-Dichlor-4.6-dibrom-2-oxy-toluol, 4.6-Dichlor-3.5-dibrom-o-kresol $C_7H_4OCl_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dichlor-2-oxy-toluol beim Behandeln mit Brom in Gegenwart von Eisenpulver (KOHN, ARON, *M.* **53/54**, 50). Beim Einleiten von 2 Mol mit Kohlendioxyd verdünntem Chlor in eine Lösung von 4.6-Dibrom-2-oxy-toluol in Eisessig unter Eiskühlung (K., RABINOWITSCH, *M.* **48**, 366). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig). F: 196—197° (K., R.), 199° (K., A.). — Wird von rauchender Salpetersäure unter Kühlung zu 6-Chlor-3.5-dibrom-2-methyl-benzochinon-(1.4) oxydiert (K., R.). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessig 3.5-Dichlor-6-brom-2-oxy-toluol (K., A., *M.* **53/54**, 57).

3.5-Dichlor-4.6-dibrom-2-methoxy-toluol, Methyl-[4.6-dichlor-3.5-dibrom-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_6OCl_2Br_2 = CH_3\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-4.6-dibrom-2-oxy-toluol beim Erwärmen mit Dimethylsulfat und überschüssiger Kalilauge (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 367; K., ARON, *M.* **53/54**, 56). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116° (K., A.), 115—116° (K., R.). Kp_{744}: 331—335° (K., A.).

ω.ω-Dichlor-3.5-dibrom-2-oxy-toluol, 3.5-Dibrom-2-oxy-1-dichlormethyl-benzol, 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylidenchlorid $C_7H_4OCl_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dibrom-salicylaldehyd mit Phosphorpentachlorid in Benzol (LINDEMANN, FORTH, *A.* **435**, 225; L., MÜHLHAUS, *A.* **446**, 9). — Nadeln (aus Benzin). F: 97° (L., F.). Leicht löslich in Benzol, Äther, Eisessig, Alkohol und heißem Benzin (L., F.). — Beim Erwärmen mit Eisessig oder Alkohol oder mit Alkalien entsteht 3.5-Dibrom-salicylaldehyd (L., F.). Beim Versetzen der frisch bereiteten Lösung in Alkohol oder Eisessig mit Wasser tritt eine vorübergehende Orangefärbung auf (L., F.).

ω.ω-Dichlor-3.5-dibrom-2-methoxy-toluol, 3.5-Dibrom-2-methoxy-1-dichlormethyl-benzol, 3.5-Dibrom-2-methoxy-benzylidenchlorid $C_8H_6OCl_2Br_2 = CHCl_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-methoxy-benzaldehyd beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Benzol sowie beim Behandeln mit Thionylchlorid (LINDEMANN, FORTH, *A.* **435**, 221, 225). — Nadeln (aus Benzin). F: 76°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Benzin, Alkohol und Eisessig.

3.4.5-Tribrom-2-oxy-toluol, 4.5.6-Tribrom-o-kresol $C_7H_5OBr_3$, s. nebenstehende Formel.



Salpetersäure-tribrom-methylchinitrol aus 4.5.6-Tribrom-o-kresol $C_7H_5O_6N_2Br_3 = CH_3\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(O\cdot NO_2)\cdot CBr(NO_2)}{CH\text{———————————}CBr}{>}CBr$ (E I 177). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1, 6.

3.5.6-Tribrom-2-oxy-toluol, 3.4.6-Tribrom-o-kresol $C_7H_5OBr_3$, s. nebenstehende Formel (E I 177). *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol durch Erwärmen mit Zinkstaub in Eisessig (KOHN, ARON, *M.* **53/54**, 54). — Krystalle (aus Ligroin + Petroläther). F: 91°.

Bezifferung der von o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 322.

Salpetersäure-tribrom-methylchinitrol aus 3.4.6-Tribrom-o-kresol $C_7H_5O_6N_2Br_3 = CH_2\cdot(NO_2)C<\begin{smallmatrix}C(OH)(O\cdot NO_2)\cdot CBr\\ CBr=\!=\!=\!=CBr\end{smallmatrix}>CH$ (E I 177). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A*. **462**, 1, 6.

3.5.6-Tribrom-2-methoxy-toluol, Methyl-[3.4.6-tribrom-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_7OBr_3 = CH_3\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CH_3$. *B*. Aus 3.4.6-Tribrom-o-kresol beim Erhitzen mit Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge (KOHN, ARON, *M*. **53/54**, 55). — Nadeln (aus Alkohol). F: 71°. Kp_{745}: 308—311°. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung 3.5.6-Tribrom-4-nitro-2-methoxy-toluol (K., A., *M*. **53/54**, 56).

3.5.6-Tribrom-2-acetoxy-toluol, [3.4.6-Tribrom-2-methyl-phenyl]-acetat $C_9H_7O_2Br_3 = CH_3\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. E I 177). *B*. Beim Kochen von 3.4.6-Tribrom-o-kresol mit Essigsäureanhydrid (KOHN, ARON, *M*. **53/54**, 56). — Krystalle (aus Eisessig). F: 77—78° (korr.).

4.5.6-Tribrom-2-oxy-toluol, 3.4.5-Tribrom-o-kresol $C_7H_5OBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B*. Durch Einw. von 1 Mol Brom auf 4.6-Dibrom-2-oxy-toluol in Eisessig unter Kühlung (KOHN, SOLTÉSZ, *M*. **46**, 250). — Nadeln (aus Ligroin und Petroläther). F: 106°. — Die Lösung in Eisessig liefert beim Einleiten von 1 Mol mit Kohlendioxyd verdünntem Chlor 3-Chlor-4.5.6-tribrom-2-oxy-toluol (K., RABINOWITSCH, *M*. **48**, 371). Bei gelindem Erwärmen der Lösung in Natronlauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung entsteht 4.5.6-Tribrom-3-jod-2-oxy-toluol (K., R., *M*. **48**, 370).

CH_3; Br·, ·OH; Br·; Br

4.5.6-Tribrom-2-methoxy-toluol, Methyl-[3.4.5-tribrom-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_7OBr_3 = CH_3\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CH_3$. *B*. Aus 4.5.6-Tribrom-2-oxy-toluol und überschüssigem Dimethylsulfat in 20%iger Natronlauge (KOHN, SOLTÉSZ, *M*. **46**, 251). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105°. Kp: 320°.

3.5.ω-Tribrom-2-oxy-toluol, 3.5-Dibrom-2-oxy-1-brommethyl-benzol, 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid $C_7H_5OBr_3$, s. nebenstehende Formel (H 361). Zur Darstellung nach AUWERS, SCHROETER (*A*. **344** [1906], 142) vgl. KOHN, ROSENFELD, *M*. **46**, 122. — Krystalle (aus wenig Benzol); monokline Nadeln (HLAWATSCH bei K., R., *M*. **46**, 123). F: 117—118° (korr.) (K., R.). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Benzol Phenol und andere Produkte (K., JAWETZ, *M*. **44**, 206). Bei der Einw. von Kaliumnitrit in Eisessig entsteht [5-Brom-3-nitro-2-oxy-benzyl]-acetat neben geringen Mengen [3-Brom-5-nitro-2-oxy-benzyl]-acetat (K., R., *M*. **46**, 126). Liefert mit Hydrazinhydrat in Äther N.N'-Bis-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-hydrazin, mit Phenylhydrazin in Äther oder Benzol N-Phenyl-N-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-hydrazin (K., R., *M*. **46**, 124). Gibt beim Kochen mit 4 Mol Brenzcatechin und 1 Mol Kalilauge in wenig Wasser 3.5-Dibrom-2.3'.4'-trioxy-diphenylmethan; reagiert analog mit Resorcin und Hydrochinon (K., J., *M*. **44**, 201).

CH_2Br; ·OH; Br·, ·Br

5-Chlor-3.4.6-tribrom-2-oxy-toluol, 4-Chlor-3.5.6-tribrom-o-kresol $C_7H_4OClBr_3$. Formel I. *B*. Aus 5-Chlor-4.6-dibrom-2-oxy-toluol durch Einw. von überschüssigem Brom (KOHN, RABINOWITSCH, *M*. **48**, 372). — Nadeln (aus Eisessig). F: 197—198°. — Liefert bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure 3.5.6-Tribrom-2-methyl-benzochinon-(1.4).

5-Chlor-3.4.6-tribrom-2-methoxy-toluol, Methyl-[4-chlor-3.5.6-tribrom-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_6OClBr_3 = CH_3\cdot C_6ClBr_3\cdot O\cdot CH_3$. *B*. Beim Erwärmen von 5-Chlor-3.4.6-tribrom-2-oxy-toluol mit Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge (KOHN, RABINOWITSCH, *M*. **48**, 373). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°.

3-Chlor-4.5.6-tribrom-2-oxy-toluol, 6-Chlor-3.4.5-tribrom-o-kresol $C_7H_4OClBr_3$. Formel II. *B*. Beim Einleiten von 1 Mol mit Kohlendioxyd verdünntem Chlor in eine Lösung von 4.5.6-Tribrom-2-oxy-toluol in Eisessig (KOHN, RABINOWITSCH, *M*. **48**, 371). — Nadeln (aus Eisessig). F: 209—211°.

I. CH_3; Br·, ·OH; Cl·, ·Br; Br

II. CH_3; Br·, ·OH; Br·, ·Cl; Br

III. CH_3; Br·, ·OH; Br·, ·Br; Br

IV. BrC(CBr)(CO)(CBr)BrC; CBr·CO; CBr·CBr; CBr

V. $CHBr_2$; ·OH; Br·, ·Br

3-Chlor-4.5.6-tribrom-2-methoxy-toluol, Methyl-[6-chlor-3.4.5-tribrom-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_6OClBr_3 = CH_3\cdot C_6ClBr_3\cdot O\cdot CH_3$. *B*. Aus 3-Chlor-4.5.6-tribrom-2-oxy-toluol und Dimethylsulfat in 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, RABINOWITSCH, *M*. **48**, 371). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Kp_{757}: 345—348°.

Bezifferung der von o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 322.

3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-toluol, 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol $C_7H_4OBr_4$, Formel III auf S. 336 (H 362; E I 177). Darstellung aus o-Kresol und überschüssigem Brom in Gegenwart von Eisen: RAIFORD, WOOLFOLK, *Am. Soc.* **46**, 2253; KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 365. — Krystalle (aus Benzol). F: 204° (R., W.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **23**, 591; *C.* **1927** II, 379. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessig 3.4.6-Tribrom-o-kresol (K., ARON, *M.* **53/54**, 54). Beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Benzol erhält man 4.6-Dibrom-o-kresol und andere Produkte (K., J.; K., R., *M.* **48**, 366). Liefert in Eisessig-Lösung mit überschüssigem Natriumnitrit 3.4.5-Tribrom-6-nitro-o-kresol und 3.5.6-Tribrom-4-nitro-o-kresol (R., W.).

Tetrabrom-methylchinitrol aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol $C_7H_3O_3NBr_4$ = $CH_3\cdot(NO_2)C<{CO\cdot CBr \atop CBr:CBr}>CBr$ (H 363). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1, 6.

Salpetersäure-tetrabrom-methylchinitrol aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol $C_7H_4O_6N_2Br_4 = CH_3\cdot(NO_2)C<{C(OH)(O\cdot NO_2)\cdot CBr \atop CBr{=\!=\!=}CBr}>CBr$ (H 363). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1, 6.

Verbindung $C_7H_4O_6N_2Br_4 = CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot CBr{:}CBr\cdot CBr{:}CBr\cdot CO\cdot O\cdot NO_2$ (H 363). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 105° die Verbindung $C_{10}O_2Br_8$ (Formel IV auf S. 336; Syst. Nr. 673) (ZINCKE, *A.* **435**, 171).

3.5.ω.ω-Tetrabrom-2-oxy-toluol, 3.5-Dibrom-2-oxy-1-dibrommethyl-benzol, 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylidenbromid $C_7H_4OBr_4$, Formel V auf S. 336. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 3.5-Dibrom-salicylaldehyd mit Phosphorpentabromid (LINDEMANN, FORTH, *A.* **435**, 226). — Nadeln (aus Benzin). F: 99°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Eisessig, Alkohol und heißem Benzin.

3.5.ω.ω-Tetrabrom-2-acetoxy-toluol, 3.5-Dibrom-2-acetoxy-1-dibrommethyl-benzol, 3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzylidenbromid $C_9H_6O_2Br_4 = CHBr_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylidenbromid beim Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (LINDEMANN, FORTH, *A.* **435**, 226). — Nadeln (aus Benzin). F: 113° bis 114°. Leicht löslich in kaltem Äther, Benzol und heißem Benzin.

3-Jod-2-äthoxy-toluol, Äthyl-[6-jod-2-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}OI$, Formel VI. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 2-Äthoxy-3-amino-toluol mit Natriumjodid-Lösung in Gegenwart von Kupfer (GOLDSCHMIDT, SCHÖN, *B.* **59**, 953). — Kp_{13}: 127—128°. — Liefert bei der Einw. von Natrium in absol. Äther bei Gegenwart von etwas Äthylbromid neben anderen Produkten Äthyl-o-tolyl-äther und 2.2'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl; in Petroläther entsteht außerdem noch 2.4'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl.

4-Jod-2-oxy-toluol, 5-Jod-o-kresol C_7H_7OI, Formel VII. *B.* Aus 4-Jod-2-amino-toluol durch Diazotieren und Verkochen mit verd. Schwefelsäure (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 2037). — Nadeln (aus Petroläther). F: 65°. — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure 5-Jod-4-nitroso-o-kresol (Syst. Nr. 671a).

5-Jod-2-oxy-toluol, 4-Jod-o-kresol C_7H_7OI, Formel VIII. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylselenid mit Jodwasserstoffsäure (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3262, 3267). — F: 72°.

VI. (CH₃; ·O·C₂H₅; ·I) VII. (CH₃; ·OH; I) VIII. (CH₃; ·OH; I·) IX. (CH₃; Br·; ·OH; Cl·; ·I; Br) X. (CH₃; Br·; ·OH; Br·; ·I; Br) XI. (CH₃; Br·; ·OH; I·; ·I; Br)

5-Chlor-4.6-dibrom-3-jod-2-oxy-toluol, 4-Chlor-3.5-dibrom-6-jod-o-kresol $C_7H_4OClBr_2I$, Formel IX. *B.* Aus der Lösung von 5-Chlor-4.6-dibrom-2-oxy-toluol in überschüssiger Natronlauge durch Zusatz von Jod-Kaliumjodid-Lösung (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 374). — Nadeln (aus Eisessig). F: 169—170°.

5-Chlor-4.6-dibrom-3-jod-2-methoxy-toluol, Methyl-[4-chlor-3.5-dibrom-6-jod-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_6OClBr_2I = CH_3\cdot C_6ClBr_2I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-4.6-dibrom-3-jod-2-oxy-toluol und Dimethylsulfat in 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 374). — Prismen (aus Alkohol). F: 124°.

4.5.6-Tribrom-3-jod-2-oxy-toluol, 3.4.5-Tribrom-6-jod-o-kresol $C_7H_4OBr_3I$, Formel X. *B.* Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von 4.5.6-Tribrom-2-oxy-toluol in Natronlauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 370). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 180—182°.

Bezifferung der von o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 322.

4.5.6-Tribrom-3-jod-2-methoxy-toluol, Methyl-[3.4.5-tribrom-6-jod-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_6OBr_3I = CH_3\cdot C_6Br_3I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4.5.6-Tribrom-3-jod-2-oxy-toluol mit Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 371). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 139°.

4.6-Dibrom-3.5-dijod-2-oxy-toluol, 3.5-Dibrom-4.6-dijod-o-kresol $C_7H_4OBr_2I_2$, Formel XI. *B.* Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von 4.6-Dibrom-2-oxy-toluol in Natronlauge mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 367). — Prismen (aus wäßr. Essigsäure). F: 176—177°. — Liefert mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung 3.5-Dibrom-6-jod-2-methyl-benzochinon-(1.4).

4.6-Dibrom-3.5-dijod-2-methoxy-toluol, Methyl-[3.5-dibrom-4.6-dijod-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_6OBr_2I_2 = CH_3\cdot C_6Br_2I_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-3.5-dijod-2-oxy-toluol und Dimethylsulfat in 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 368). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141°.

3-Nitro-2-oxy-toluol, 6-Nitro-o-kresol $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel (H 365; E I 178). *B.* Durch Einw. von Stickstoffdioxyd auf o-Kresol in Benzol + Petroläther unter Kühlung, neben anderen Produkten (WIELAND, *B.* **54**, 1780). Zur Bildung durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf o-Kresol in Eisessig vgl. v. BRUCHHAUSEN, *Ar.* **1925**, 594; GIBSON, *Soc.* **127**, 44. — Gelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 70°; Kp_9: 102—103° (GIB.). — Reaktion mit Phosphorpentachlorid in Benzol: ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 108. — Insecticide Wirkung: TATTERSFIELD, *J. agric. Sci.* **17** [1927], 192; T., GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1949.

CH_3 · OH · NO_2

Lithiumsalz. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Unlöslich in Toluol (SIDGWICK, BREWER, *Soc.* **127**, 2381). — Natriumsalze: $NaC_7H_6O_3N$ (bei 100°). Hellrotes Pulver (GIBSON, *Soc.* **127**, 45). Zersetzt sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen; unlöslich in Toluol (SI., BR.). — $NaC_7H_6O_3N + 2H_2O$. Tiefrote Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (GI.). — Calciumsalze: $Ca(C_7H_6O_3N)_2$ (bei 120—160°). Rot (D. GODDARD, A. E. GODDARD, *Soc.* **119**, 2046). — $Ca(C_7H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln, die in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Toluol rot werden. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: Go., Go. — Strontiumsalze: $Sr(C_7H_6O_3N)_2$ (bei 120—160°). Bräunlichrot (Go., Go.). — $Sr(C_7H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln, die in Pyridin und Alkohol tiefrot und in Aceton und Essigester dunkler werden. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: Go., Go. — Bariumsalze: $Ba(C_7H_6O_3N)_2$ (bei 120—160°). Dunkelrot (Go., Go.). — $Ba(C_7H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Hellrote Nadeln, die in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Toluol dunkler werden. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: Go., Go. — Bleisalz $Pb(C_7H_6O_3N)_2 + PbO$. Hellrote Nadeln. Löst sich teilweise in Pyridin und scheidet sich beim Abkühlen in blaßroten Krystallen ab (A. E. GODDARD, WARD, *Soc.* **121**, 265). — Salz des Dimethylthalliumhydroxyds $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot Tl(CH_3)_2$. Dunkelrote, braunschimmernde Tafeln. F: 186,5°. Leicht löslich in Pyridin, warmem Alkohol, Aceton, Äther, Toluol und Chloroform, ziemlich schwer in Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther; die Lösungen sind rot (A. E. GODDARD, *Soc.* **119**, 1314). — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot Tl(C_2H_5)_2$. Dunkelrote, grünschimmernde Tafeln. F: 190—191°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Pyridin und siedendem Toluol, ziemlich schwer in Wasser und heißem Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther (A. E. Go.).

3-Nitro-2-methoxy-toluol, Methyl-[6-nitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$ (H 365; E I 178). *B.* Bei Einw. von Natriummethylat auf 2-Chlor-3-nitro-toluol und auf 2.3-Dinitro-toluol (KENNER, PARKIN, *Soc.* **117**, 856). Aus 6-Nitro-o-kresol-natrium beim Erhitzen mit Dimethylsulfat ohne Verdünnungsmittel auf 120° (GIBSON, *Soc.* **127**, 48) oder in Toluol auf 110—120° (v. BRUCHHAUSEN, *Ar.* **1925**, 594) und beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure-methylester auf 120° (G.). — Nadeln (aus Petroläther bei —15°). F: 30° (G.). Kp_{16}: 121—122° (G.); Kp_{21}: 134° (K., P.).

3-Nitro-2-äthoxy-toluol, Äthyl-[6-nitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 365). *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-o-kresol-natrium mit p-Toluolsulfonsäureäthylester (GIBSON, *Soc.* **127**, 48).

3-Nitro-2-acetoxy-toluol, [6-Nitro-2-methyl-phenyl]-acetat $C_9H_9O_4N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 6-Nitro-o-kresol mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (GIBSON, *Soc.* **127**, 46). — Tafeln (aus Alkohol). F: 42°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

6-Nitro-2-methyl-phenoxyessigsäure $C_9H_9O_5N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-o-kresol mit Natriumchloracetat in Natronlauge (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1595). — Blaßgelbe Nadeln. F: 129°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und heißem Wasser. — Wird von heißer verdünnter Natronlauge zersetzt.

Bezifferung der von o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 322.

Methylester $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-2-methyl-phenoxyessigsäure-chlorid und Methanol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1595). — Nadeln (aus Alkohol). F: 46,5°.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Nitro-2-methyl-phenoxyessigsäure-chlorid und Alkohol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1595). — Nadeln (aus Alkohol). F: 46°.

Chlorid $C_9H_8O_4NCl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$. *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf 6-Nitro-2-methyl-phenoxyessigsäure (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1595). — Krystallpulver von beißendem Geruch (aus Benzol). F: 55°.

Amid $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Nitro-2-methyl-phenoxyessigsäure-chlorid und Ammoniumcarbonat (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1596). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149°. Löst sich in organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer, in der Wärme leicht. — Wird beim Kochen mit verd. Natronlauge ziemlich leicht hydrolysiert.

4-Nitro-2-oxy-toluol, 5-Nitro-o-kresol $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel (H 365). — Bleisalz $Pb(C_7H_6O_3N)_2 + HO \cdot Pb(C_7H_6O_3N) + 2PbO$. Orangefarbenes Krystallpulver, das sich in Pyridin blaßrot färbt (GODDARD, WARD, *Soc.* **121**, 265).

CH_3, $\cdot OH$, NO_2

4-Nitro-2-methoxy-toluol, Methyl-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ (H 365; E I 178). Liefert beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Schwefel auf dem Wasserbad 2-Methoxy-4-amino-benzaldehyd und 2-Methoxy-4-amino-toluol (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* **1927**, 1741).

4-Nitro-2-[β-chlor-äthoxy]-toluol, [β-Chlor-äthyl]-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{10}O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-o-kresol mit p-Toluol-sulfonsäure-[β-chlor-äthylester] und Natronlauge auf dem Wasserbad (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 642, 645). — Blaßgelbe Prismen (aus Petroläther). F: 66°.

5-Nitro-2-oxy-toluol, 4-Nitro-o-kresol $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel (H 366). *B.* Durch Einw. von Stickstoffdioxyd auf o-Kresol in Benzol + Petroläther unter Kühlung, neben anderen Produkten (WIELAND, *B.* **54**, 1780). Zur Bildung durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf o-Kresol in Eisessig vgl. GIBSON, *Soc.* **127**, 44. Beim Leiten von Stickoxyden in eine wäßr. Lösung von o-Toluidinhydrochlorid und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad (VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433). — Gelbe Nadeln oder farblose Tafeln (aus heißem Benzol je nach den Bedingungen); die gelben Nadeln (unstabile Form) gehen beim Reiben oder in Lösungsmitteln in die stabile farblose Form über (GIB.). Die Tafeln schmelzen bei 96°; bei schnellem Erhitzen gelingt es zuweilen, bei den Nadeln Schmelzpunkte bis zu 75° herab festzustellen (GIB.). — Insecticide Wirkung: TATTERSFIELD, *J. agric. Sci.* **17** [1927], 192; T., GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884. — Natriumsalze: $NaC_7H_6O_3N$ (bei 100°). Kirschrot (GIBSON, *Soc.* **127**, 45). — $NaC_7H_6O_3N + aq$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (GIB.). — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot Tl(C_2H_5)_2 + C_7H_7O_3N$. Bräunlichgelbe Tafeln. Erweicht bei 165° und schmilzt bei 181,5° zu einer roten Flüssigkeit (GODDARD, *Soc.* **119**, 1315). Leicht löslich in Wasser, Pyridin, warmem Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Äther und Chloroform, schwer in Toluol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

CH_3, $\cdot OH$, $O_2N \cdot$

5-Nitro-2-methoxy-toluol, Methyl-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ (E I 178). *B.* Beim Kochen von 6-Fluor-3-nitro-toluol mit methylalkoholischer Kalilauge (SCHIEMANN, *B.* **62**, 1804). Bei der Einw. von Natriummethylat auf 6-Chlor-3-nitro-toluol (KENNER, PARKIN, *Soc.* **117**, 858). — Nadeln (aus Petroläther oder Alkohol). F: 63° (K., P.), 64° (GIBSON, *Soc.* **127**, 47). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol (G.). — Liefert beim Kochen mit Permanganat in Wasser 5-Nitro-2-methoxy-benzoesäure (SCH.).

E I 178, Z. 24 u. 25 v. o. statt „F: 63° (S., N., *Soc.* **107**, *833)“*
lies „F: 68° (SIMONSEN, *Priv.-Mitt.*)“.

5-Nitro-2-acetoxy-toluol, [4-Nitro-2-methyl-phenyl]-acetat $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-toluol und Essigsäureanhydrid in Pyridin (GIBSON, *Soc.* **127**, 46). — Prismen (aus Aceton + Petroläther); Nadeln (aus Alkohol). F: 88°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

Bezifferung der von o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 322.

6-Nitro-2-methoxy-toluol, Methyl-[3-nitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel (E I 178). *B.* Zur Bildung aus 3-Nitro-o-kresol und Dimethylsulfat in Natronlauge vgl. RUGGLI, LEONHARDT, *Helv.* 7, 701. — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf.

4-Chlor-3-nitro-2-oxy-toluol, 5-Chlor-6-nitro-o-kresol $C_7H_6O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 5-Chlor-o-kresol mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei ca. 5° (v. AUWERS, SCHORNSTEIN, *Fortsch. Ch., Phys.* 18 [1924/1926], 71). — Goldgelbe Prismen (aus Petroläther). F: 54,5—55°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

5-Chlor-3-nitro-2-oxy-toluol, 4-Chlor-6-nitro-o-kresol $C_7H_6O_3NCl$, s. nebenstehende Formel (E I 178). *B.* Bei mehrtägiger Einw. von konz. Salpetersäure auf 4.6-Dichlor-o-kresol in Eisessig in der Kälte (BUREŠ, *Chem. Listy* 21, 161; *C.* 1927 II, 1344). — Goldgelbe Nadeln (aus Äther). F: 107°.

6-Chlor-3-nitro-2-oxy-toluol, 3-Chlor-6-nitro-o-kresol $C_7H_6O_3NCl$, s. nebenstehende Formel (H 366). *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit 10%iger Natronlauge (DAVIES, *Soc.* 119, 885). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine wäßr. Lösung von 6-Chlor-2-amino-toluol-nitrat und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf (v. AUWERS, SCHORNSTEIN, *Fortsch. Ch., Phys.* 18 [1924/1926], 72). — Gelbe Nadeln. F: 64° (korr.) (D.). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (D.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser (D.). — Natriumsalz. Rot (D.).

4-Chlor-5-nitro-2-oxy-toluol, 5-Chlor-4-nitro-o-kresol $C_7H_6O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 5-Chlor-o-kresol mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei ca. 5° und beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von 4-Chlor-2-amino-toluol-nitrat (v. AUWERS, SCHORNSTEIN, *Fortsch. Ch., Phys.* 18 [1924/1926], 71). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 144—145°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser.

ω-Chlor-5-nitro-2-oxy-toluol, ω-Chlor-4-nitro-o-kresol, 5-Nitro-2-oxy-benzylchlorid $C_7H_6O_3NCl$, s. nebenstehende Formel (H 367). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 5-Nitro-2-oxy-benzylalkohol bei 70° (BUEHLER, KIRCHNER, DEEBEL, *Org. Synth.* 20 [1940], 61) oder in ein Gemisch von 4-Nitro-phenol, Methylal, konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure bei 70° (B., K., D., *Org. Synth.* 20, 59). — Krystalle (aus Benzol). F: 129—130°.

5-Brom-3-nitro-2-oxy-toluol, 4-Brom-6-nitro-o-kresol $C_7H_6O_3NBr$, s. nebenstehende Formel (H 367). Zur Bildung durch Einw. von Natriumnitrit auf 4-Brom-o-kresol oder 4.6-Dibrom-o-kresol in Eisessig (H 367) vgl. RAIFORD, COUTURE, *Am. Soc.* 44, 1793; R., *Am. Soc.* 44, 160; BUREŠ, *Chem. Listy* 21, 222; *C.* 1927 II, 1344. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 90—91° (R.), 90,5° (R., C.), 88° (B.).

3-Brom-5-nitro-2-oxy-toluol, 6-Brom-4-nitro-o-kresol $C_7H_6O_3NBr$, s. nebenstehende Formel (H 367; E I 179). *B.* Neben 4-Brom-6-nitro-o-kresol beim Behandeln von 4.6-Dibrom-o-kresol mit Natriumnitrit in Eisessig bei 18° (RAIFORD, *Am. Soc.* 44, 160). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 120°.

ω-Brom-5-nitro-2-äthoxy-toluol, 5-Nitro-2-äthoxy-1-brommethyl-benzol, 5-Nitro-2-äthoxy-benzylbromid $C_9H_{10}O_3NBr$, Formel I. *B.* Durch Kochen von Äthyl-[5-nitro-2-äthoxy-benzyl]-äther mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig (KLIEGL, HÖLLE, *B.* 59, 906). — Rhomboeder (aus Alkohol oder Eisessig), prismatische Krystalle (aus Ligroin). F: 85,5°.

4.5.6-Tribrom-3-nitro-2-oxy-toluol, 3.4.5-Tribrom-6-nitro-o-kresol $C_7H_4O_3NBr_3$, Formel II (H 368). *B.* Zur Bildung aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol und Natriumnitrit in Eisessig vgl. RAIFORD, WOOLFOLK, *Am. Soc.* 46, 2253. — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 159°.

I. II. III. IV.

3.5.6-Tribrom-4-nitro-2-methoxy-toluol, Methyl-[3.4.6-tribrom-5-nitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_6O_3NBr_3$, Formel III. *B.* Aus 3.5.6-Tribrom-2-methoxy-toluol beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung (KOHN, ARON, *M.* 53/54, 56). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111°.

3.4.6-Tribrom-5-nitro-2-oxy-toluol, 3.5.6-Tribrom-4-nitro-o-kresol $C_7H_4O_3NBr_3$. Formel IV auf S. 340 (H 368). *B.* Neben 3.4.5-Tribrom-6-nitro-o-kresol bei der Einw. von Natriumnitrit auf 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol in Eisessig (RAIFORD, WOOLFOLK, *Am. Soc.* **46**, 2253). — Krystalle (aus Ligroin). F: 177° (Zers.).

3.5-Dinitro-2-oxy-toluol, 4.6-Dinitro-o-kresol $C_7H_6O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (H 368; E I 180). *B.* Beim Erhitzen von 2.3.5-Trinitrotoluol mit Natriumacetat (BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 2403). Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf 4.6-Dibrom-o-kresol in Alkohol (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 222; *C.* **1927** II, 1344). Durch aufeinanderfolgendes Erhitzen von o-Kresol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit 30%igem Alkohol und Salpetersäure (RIESZ, PILPEL, *M.* **50**, 336). Bei der Einw. von Stickoxyden auf 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) und 2-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) in Wasser (DATTA, VARMA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 323; *C.* **1928** I, 491). Aus 4- und 6-Acetoxymercuri-o-kresol sowie aus 4.6-Bis-acetoxymercuri-o-kresol beim Erwärmen mit 35%iger Salpetersäure auf dem Wasserbad (MAMELI, *G.* **56**, 954). — Darstellung durch Nitrieren von o-Kresol mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig: GIBSON, *Soc.* **127**, 45; durch Sulfurieren von o-Kresol mit 91%iger Schwefelsäure und nachfolgendes Nitrieren mit verd. Salpetersäure: BOVINI, *Notiziario chim.-ind.* **3**, 3; *C.* **1928** II, 112. — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86,5° (BUREŠ), 86° (RIESZ, PILPEL; DATTA, VARMA). — Insecticide Wirkung: GIMINGHAM, TATTERSFIELD, *J. agric. Sci.* **17**, 164; *C.* **1927** II, 729; T., *J. agric. Sci.* **17**, 192; *C.* **1927** II, 484; T., GIM., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884. Schädigende Wirkung beim Aufstäuben auf Pflanzen: MOORE, CAMPBELL, *J. agric. Res.* **28** [1924], 402.

(Formel: CH_3, $\cdot OH$, $O_2N\cdot$, $\cdot NO_2$)

Natriumsalze: $NaC_7H_5O_5N_2$ (bei 100°). Rotes Pulver (GIBSON, *Soc.* **127**, 45). — $NaC_7H_5O_5N_2+aq$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (GI.). — Magnesiumsalze: $Mg(C_7H_5O_5N_2)_2$ (bei 120—160°). Orangefarben (D. GODDARD, A. E. GODDARD, *Soc.* **119**, 2048). — $Mg(C_7H_5O_5N_2)_2+3H_2O$. Goldgelbe Nadeln, die in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol orangefarben werden. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: GO., GO. — Strontiumsalze: $Sr(C_7H_5O_5N_2)_2$ (bei 120—160°). Orangefarben (GO., GO.). — $Sr(C_7H_5O_5N_2)_2+6H_2O$. Gelbe Nadeln, die in Toluol dunkler und in Chloroform und Äther orangefarben werden. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: GO., GO. — Zinksalze: $Zn(C_7H_5O_5N_2)_2$ (bei 120° bis 160°). Orangefarben (GO., GO.). — $Zn(C_7H_5O_5N_2)_2+2H_2O$. Orangegelbe Körner. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: GO., GO. — Cadmiumsalze: $Cd(C_7H_5O_5N_2)_2$ (bei 120—160°). Orangegelb (GO., GO.). — $Cd(C_7H_5O_5N_2)_2+6H_2O$. Gelbe Tafeln, die in Toluol und Chloroform orangefarben werden. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: GO., GO. — Bleisalz: $2HO\cdot PbC_7H_5O_5N_2+PbO$. Orangegelbes Krystallpulver. Färbt sich in Toluol dunkler (A. E. GODDARD, WARD, *Soc.* **121**, 265). — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot Tl(C_2H_5)_2$. Bräunliche Tafeln. Wird bei 215° schwarz und explodiert bei 219° (A. E. GODDARD, *Soc.* **123**, 1167). Löst sich in Aceton und Essigester mit gelber, in anderen Lösungsmitteln mit orangeroter Farbe; unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

3.5-Dinitro-2-methoxy-toluol, Methyl-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$ (E I 180). *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von Methyl-o-tolyl-äther vgl. BRADY, DAY, *Soc.* **123**, 2263; BORSCHE, *B.* **56**, 1489. Beim Erhitzen des Natriumsalzes des 3.5-Dinitro-2-oxy-toluols mit Dimethylsulfat oder p-Toluolsulfonsäure-methylester (GIBSON, *Soc.* **127**, 48). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 72° (BO.; GI.), 69° (BR., D.). — Liefert mit Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbad das Hydrazinsalz des 1-Oxy-6-nitro-4-methyl-benztriazols (BO., *B.* **56**, 1491; BR., DAY.). Beim Erwärmen mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung entsteht 3.5-Dinitro-2-hydroxylamino-toluol (BO., FESKE, *B.* **59**, 686). Mehrstündiges Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol ergibt wenig 2-Phenyl-6-nitro-4-methyl-benztriazol (Syst. Nr. 3804) (BO., *B.* **56**, 1493).

3.5-Dinitro-2-äthoxy-toluol, Äthyl-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{10}O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 369; E I 180). *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes des 3.5-Dinitro-2-oxy-toluols mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester (GIBSON, *Soc.* **127**, 48).

3.5-Dinitro-2-phenoxy-toluol, 4.6-Dinitro-2-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-3.5-dinitro-toluol mit einer Lösung von Natrium in geschmolzenem Phenol (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 685). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 108,5°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung 3.5-Dinitro-2-hydroxylamino-toluol.

3.5-Dinitro-2-acetoxy-toluol, [4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl]-acetat $C_9H_8O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2-oxy-toluol durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (GIBSON, *Soc.* **127**, 46). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff.

Bezifferung der von o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 322.

4.6-Dibrom-3.5-dinitro-2-oxy-toluol, 3.5-Dibrom-4.6-dinitro-o-kresol $C_7H_4O_5N_2Br_2$, Formel I.

a) Präparat von Kohn, Weißberg. *B.* Beim Nitrieren von 3.5-Dibrom-o-kresol mit rauchender Salpetersäure (KOHN, WEISSBERG, *M.* **45**, 300). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 135° (K., W.; K., RABINOWITSCH, *M.* **48**, 370).

b) Präparat von Kohn, Rabinowitsch. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dibrom-3.5-dinitro-2-methoxy-toluol in Eisessig mit rauchender Bromwasserstoffsäure (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 369). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 165°.

4.6-Dibrom-3.5-dinitro-2-methoxy-toluol, Methyl-[3.5-dibrom-4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_6O_5N_2Br_2 = CH_3\cdot C_6Br_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von 4.6-Dibrom-2-methoxy-toluol mit Salpeterschwefelsäure (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* **48**, 369). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112°.

3.5-Dibrom-4.6-dinitro-2-oxy-toluol, 4.6-Dibrom-3.5-dinitro-o-kresol $C_7H_4O_5N_2Br_2$, Formel II. *B.* Durch Kochen von 3.5-Dibrom-4.6-dinitro-2-methoxy-toluol mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Eisessig (KOHN, SEGEL, *M.* **46**, 665). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 188° (korr.).

3.5-Dibrom-4.6-dinitro-2-methoxy-toluol, Methyl-[4.6-dibrom-3.5-dinitro-2-methyl-phenyl]-äther $C_8H_6O_5N_2Br_2 = CH_3\cdot C_6Br_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von 3.5-Dibrom-2-methoxy-toluol mit Salpeterschwefelsäure (KOHN, SEGEL, *M.* **46**, 664). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 149—151° (korr.).

I. (CH_3; Br, OH; O_2N, NO_2; Br) II. (CH_3; O_2N, OH; Br, Br; NO_2) III. ($CH(N_3)_2$; OH; Br, Br) IV. (Br; CH, N, O; Br)

3.5-Dibrom-ω.ω-diazido-2-oxy-toluol, 3.5-Dibrom-2-oxy-1-diazidomethyl-benzol, 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylidenazid $C_7H_4ON_6Br_2$, Formel III. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylidenchlorid mit Natriumazid in Eisessig oder in Äther + Wasser (LINDEMANN, MÜHLHAUS, *A.* **446**, 9). — Nadeln (aus Benzin), F: 43°; essigsäurehaltige Nadeln (aus Eisessig), F: ca. 60°. Verpufft bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech; schmilzt bei langsamem Erhitzen und gibt bei 70° Stickstoff und Stickstoffwasserstoffsäure ab. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie beim Kochen mit Benzol, Benzin oder Eisessig entsteht 5.7-Dibrom-indoxazen (Formel IV). Beim Kochen mit Alkohol sowie mit Ammoniak oder Alkalien wird 3.5-Dibrom-salicylaldehyd gebildet.

Schwefelanalogon des o-Kresols und seine Derivate.

2-Mercapto-toluol, Thio-o-kresol, o-Tolylmercaptan $C_7H_8S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SH$ (H 370). *B.* Beim Erhitzen von Thionaphthen mit Kaliumhydroxyd im Autoklaven auf 300—310° (WEISSGERBER, SEIDLER, *B.* **60**, 2089). — Liefert beim Schütteln mit dem Natriumsalz der Formaldehydsulfoxylsäure in wäßr. Methanol und Essigsäure unter Luftausschluß Di-o-tolyldisulfid (BINZ, RÄTH, WALTER, *B.* **57**, 1401).

Di-o-tolylsulfid, 2.2'-Dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}S = (CH_3\cdot C_6H_4)_2S$ (H 371). *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-toluol mit Kupfer(I)-rhodanid in Pyridin im Rohr auf 195° bis 210°, neben anderen Produkten (ROSENMUND, HARMS, *B.* **53**, 2236).

Di-o-tolylsulfon, 2.2'-Dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{14}O_2S = (CH_3\cdot C_6H_4)_2SO_2$ (H 371). *B.* Bei der Einw. von Fluorsulfonsäure auf Toluol bei 0°, neben anderen Produkten (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 21).

2-Rhodan-toluol, o-Tolylrhodanid $C_8H_7NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CN$ (H 372). Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 5-Nitro-2-rhodan-toluol und wenig 4-Nitro-2-rhodan-toluol (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1368).

o-Tolylmercaptoessigsäure, S-o-Tolyl-thioglykolsäure $C_9H_{10}O_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 372). F: 108—109° (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 299). Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser k bei 25°: $2,8\times10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit ermittelt) (B.; vgl. B., ROLLMANN, *B.* **62**, 2695).

Di-o-tolyldisulfid, 2.2'-Dimethyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot S-)_2$ (H 372). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2-Brom-toluol mit Kupfer(I)-rhodanid in Pyridin im Rohr auf 195—210° (ROSENMUND, HARMS, *B.* **53**, 2236). Durch Schütteln von Thio-o-kresol mit dem Natriumsalz der Formaldehydsulfoxylsäure in wäßr. Methanol und Essigsäure unter Luftausschluß (BINZ, RÄTH, WALTER, *B.* **57**, 1401).

Bezifferung der von o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 322.

[5-Chlor-2-methyl-phenylmercapto]-essigsäure, S-[5-Chlor-2-methyl-phenyl]-thioglykolsäure $C_9H_9O_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man setzt diazotiertes 4-Chlor-2-amino-toluol mit Kaliumxanthogenat um, verseift den Xanthogensäureester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und behandelt das Reaktionsprodukt mit Chloressigsäure (GINDRAUX, *Helv.* **12**, 932). — Krystalle (aus Alkohol). F: 101°.

[4-Chlor-2-methyl-phenylmercapto]-essigsäure, S-[4-Chlor-2-methyl-phenyl]-thioglykolsäure $C_9H_9O_2ClS$, s. nebenstehende Formel (E I 181). *B.* Beim Behandeln von diazotierter [4-Amino-2-methyl-phenylmercapto]-essigsäure mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung bei 80° (I. G. Farbenind., D.R.P. 495879; *C.* **1930** II, 1135; *Frdl.* **16**, 449). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 127—129°.

[3-Chlor-2-methyl-phenylmercapto]-essigsäure, S-[3-Chlor-2-methyl-phenyl]-thioglykolsäure $C_9H_9O_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man setzt diazotiertes 6-Chlor-2-amino-toluol mit Kaliumxanthogenat um, verseift den Xanthogensäureester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und behandelt das Reaktionsprodukt mit Chloressigsäure (GINDRAUX, *Helv.* **12**, 932; Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 494948; *C.* **1930** II, 821; *Frdl.* **16**, 1094). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°.

6.6'-Dinitro-2.2'-dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Als Hauptprodukt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine siedende Lösung von 2.3-Dinitro-toluol in alkoh. Ammoniak (KENNER, PARKIN, *Soc.* **117**, 857). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 150°.

3-Nitro-2-rhodan-toluol, 6-Nitro-2-methyl-phenylrhodanid $C_8H_6O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 3-Nitro-2-amino-toluol mit Kaliumrhodanid in Wasser bei Gegenwart von Kobaltchlorid (BOGERT, ALLEN, *Am. Soc.* **49**, 1319). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 45,5° (korr.).

6.6'-Dinitro-2.2'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man hydrolysiert 3-Nitro-2-rhodan-toluol mit Natronlauge zum Thiophenol und oxydiert an der Luft (BOGERT, ALLEN, *Am. Soc.* **49**, 1319). — Hellgelbe Platten (aus Eisessig). F: 149° (korr.).

4-Nitro-2-rhodan-toluol, 5-Nitro-2-methyl-phenylrhodanid $C_8H_6O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben überwiegenden Mengen 5-Nitro-2-rhodan-toluol bei der Nitrierung von o-Tolylrhodanid mit Salpeterschwefelsäure (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1368). Beim Behandeln von diazotiertem 4-Nitro-2-amino-toluol mit Kupfer(I)-rhodanid und Kaliumrhodanid in Wasser (CH., P.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 70—70,5°.

5-Nitro-2-rhodan-toluol, 4-Nitro-2-methyl-phenylrhodanid $C_8H_6O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben wenig 4-Nitro-2-rhodan-toluol bei der Nitrierung von o-Tolylrhodanid mit Salpeterschwefelsäure (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1368). Beim Behandeln von diazotiertem 5-Nitro-2-amino-toluol mit Kupfer(I)-rhodanid und Kaliumrhodanid in Wasser (CH., P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117,5—118,5°.

Derivate der Selen- und Telluranalogen des o-Kresols.

Di-o-tolylselenid, 2.2'-Dimethyl-diphenylselenid $C_{14}H_{14}Se = (CH_3\cdot C_6H_4)_2Se$ (H 373; E I 182). *B.* In geringer Menge durch Erwärmen von Toluol mit Diselendibromid bei Gegenwart von Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff (LOEVENICH, SIPMANN, *J. pr.* [2] **124**, 131). Aus diazotiertem o-Toluidin und Kaliumselenid in essigsaurer Lösung (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 344; vgl. LEICESTER, *Org. Synth.* **18** [1938], 28). Durch Einw. von Selen auf o-Tolylmagnesiumbromid in Äther, neben anderen Produkten (PORRITT, *Soc.* **1927**, 29). — Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 64° (P.), 63° (B., R.). Kp_{13}: 174—180° (LOE., S.). — Liefert bei der Destillation mit Kupferpulver Ditolyl-(2.2') (LOE., S.).

o-Tolylselenocyanat, o-Tolylselencyanid, o-Tolylcyanselenid $C_8H_7NSe = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem o-Toluidin und Kaliumselenocyanat in essigsaurer Lösung (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 338). — Gelbrotes Öl. Kp_{20}: 135°; Kp_{30}: 154—155°.

o-Tolylselenessigsäure, o-Tolylselenoglykolsäure, Carboxymethyl-o-tolyl-selenid $C_9H_{10}O_2Se = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt o-Tolylselenocyanat mit alkoh. Natronlauge und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natriumchloracetat (BEHAGHEL,

Rollmann, *J. pr.* [2] **123**, 340). Durch Einw. von Selen auf o-Tolylmagnesiumbromid und Umsetzen des daraus gewonnenen Natrium-o-tolylselenmercaptans mit Natriumchloracetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (Porritt, *Soc.* **1927**, 28). — Tafeln (aus Wasser). F: 70—71° (P.; B., R.). Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,5\times10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit ermittelt) (B., R., *B.* **62**, 2694). — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in der Kälte Toluol-seleninsäure-(2) (P.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rötlichbraune Färbung (P.).

Phenyl-o-tolyl-tellurid $C_{13}H_{12}Te = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Te\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Diphenyltelluriddibromid mit überschüssigem o-Tolylmagnesiumbromid oder von Di-o-tolyltelluriddibromid mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid; zur Reinigung führt man das erhaltene Tellurid in das Dibromid (s. u.) über und reduziert dieses mit Methylmagnesiumjodid (Lederer, *B.* **53**, 1677). — Schwach orangegelbes Öl. Kp_{22}: 212—213°. — Bildet mit Quecksilber(II)-chlorid ein aus Alkohol in gelben Nadeln (F: 133—134°) krystallisierendes Doppelsalz.

Methyl-phenyl-o-tolyl-telluroniumhydroxyd $C_{14}H_{16}OTe = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Te(CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{15}Te\cdot I$. *B.* Beim Lösen von Phenyl-o-tolyl-tellurid in Methyljodid (Lederer, *B.* **53**, 1680). Nadeln. F: 119—120° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in Äther. Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die Komponenten.

Phenyl-o-tolyl-telluroxyd $C_{13}H_{12}OTe = CH_3\cdot C_6H_4\cdot TeO\cdot C_6H_5$ und salzartige Derivate. *B.* Aus Phenyl-o-tolyl-tellurid durch Einw. von Brom und Erwärmen des entstandenen Dibromids (s. u.) mit Ammoniak (Lederer, *B.* **53**, 1679). — Krystalle (aus Xylol). F: 216—218°. Sehr schwer löslich in Benzol, etwas leichter in Xylol. — Phenyl-o-tolyl-tellurid-dichlorid $C_{13}H_{12}Cl_2Te = CH_3\cdot C_6H_4\cdot TeCl_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-o-tolyl-tellurid und Chlor in Äther (L., *B.* **53**, 1678). Tafeln und Säulen. F: 179—180° (aus Toluol krystallisiert) bzw. 170° (aus Toluol + Benzin krystallisiert). Leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer löslich in Methanol, Alkohol und Wasser, kaum löslich in Äther und Benzin. — Phenyl-o-tolyl-tellurid-dibromid $C_{13}H_{12}Br_2Te = CH_3\cdot C_6H_4\cdot TeBr_2\cdot C_6H_5$. *B.* s. o. Nadeln und Säulen (aus Alkohol) oder Säulen (aus Toluol). Erweicht bei 147—148°, schmilzt bei 154—155° (L., *B.* **53**, 1677). Leicht löslich in warmem Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sowie in siedendem Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht löslich in Methanol und Alkohol, sehr schwer löslich in Benzin und Wasser. — Phenyl-o-tolyl-tellurid-dijodid $C_{13}H_{12}I_2Te = CH_3\cdot C_6H_4\cdot TeI_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-o-tolyl-tellurid und Jod in Äther (L., *B.* **53**, 1678). Rote Nadeln (aus Äther), Säulen (aus Toluol), Tafeln (aus Alkohol). F: 172—173°. Leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Alkohol, Äther und Benzin, fast unlöslich in Wasser.

Diphenyl-o-tolyl-telluroniumhydroxyd $C_{19}H_{18}OTe = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Te(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Umsetzung von 1 Mol Di-o-tolyltellurid-dichlorid in Toluol mit 2 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther und aufeinanderfolgende Behandlung des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure und mit Kaliumjodid-Lösung (Lederer, *B.* **53**, 1435, 1437). — Bromid $C_{19}H_{17}Te\cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: ca. 203°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Jodid $C_{19}H_{17}Te\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Erweicht gegen 170° und schmilzt bei 175—176°. Schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. — $C_{19}H_{17}Te\cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 210—211°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. — $C_{19}H_{17}Te\cdot I + HgI_2$. Amorphes Pulver. Sintert bei 154° und ist gegen 184° geschmolzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig. — Pikrat $C_{19}H_{17}Te\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Krystalle (aus Alkohol). Erweicht bei 122° und schmilzt bei 127—128°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

Di-o-tolyltelluroxyd, 2.2'-Dimethyl-diphenyltelluroxyd $C_{14}H_{14}OTe = (CH_3\cdot C_6H_4)_2TeO$ und salzartige Derivate. — Di-o-tolyltellurid-dibromid $(CH_3\cdot C_6H_4)_2TeBr_2$ (H 373; E I 183). Liefert mit einer äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid Phenyl-o-tolyl-tellurid und andere Produkte (Lederer, *B.* **53**, 1676) [Behrle]

2. ***3-Oxy-toluol, m-Kresol*** C_7H_8O, s. nebenstehende Formel (H 373; E I 183). Die angegebene Stellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch für die von m-Kresol abgeleiteten Namen benutzt.

3^1 CH_3 — Benzolring mit Bezifferung 1–6, OH in Stellung 3

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. In japanischem Petroleum (Tanaka, Kobayashi, *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 595; *J. Fac. Eng. Tokyo Univ.* **17**, 129; *C.* **1928** I, 1344). m-Kresol-Gehalt von Teerphenol-Fraktionen: Brückner, *Z. ang. Ch.* **41**, 1064. Zum Vorkommen im Steinkohlen-Urteer vgl. noch Morgan, Soule, *Chem. met. Eng.* **26**, 927; *C.* **1922** IV, 853; Schütz,

BUSCHMANN, WISSEBACH, *B.* **56**, 1969. Im Urteer einer rheinischen Braunkohle (FROMM. ECKHARD, *B.* **56**, 952). Im Braunkohlen-Generatorteer (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 167; STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 156; FREJKA, HAUK, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 292; *C.* **1928** I. 1121). Im Torfgasteer (BÖRNSTEIN, KARTZOW, *Z. ang. Ch.* **37**, 303).

B. Bei mehrmaligem Leiten von Thymol über Tonscherben bei 500° (TREIBS, *B.* **61**, 685). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Thymol mit Aluminiumchlorid in Benzol auf 50° im Chlorwasserstoff-Strom (BELL, HENRY, *Soc.* **1928**, 2220). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Piperiton oder Campher mit Tonscherben im Autoklaven auf 400—420° (TREIBS, *B.* **61**, 685, 686). Neben 4-Acetyl-m-kresol bei mehrtägigem Erwärmen von 6-Acetyl-m-kresol mit Zinkchlorid im Chlorwasserstoff-Strom auf 77° (SKRAUP, POLLER. *B.* **57**, 2035). Neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der β-Methyl-glutarsäure (KON, *Soc.* **116**, 829).

Gewinnung aus Braunkohlengeneratorteer-Kreosot durch Destillation über Aluminiumspäne bei 560—580°: Braunkohlenprodukte A.G., D.R.P. 444971; *C.* **1927** II, 741; *Frdl.* **15**, 256. Zur Trennung von Phenol, o- und p-Kresol und Xylenolen über die Aryloxyessigsäuren und über die Sulfonsäuren vgl. BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1044, 1045, 1062; *Fr.* **75**, 289. Abtrennung aus rohem Steinkohlenteerphenol über die Sulfonsäuren: CAMPBELL, *J. ind. Eng. Chem.* **14**, 732, 735; *C.* **1922** IV, 939. Das Natriumsalz der 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6) wird durch Wasser bei 116—119° gespalten (B., *Z. ang. Ch.* **41**, 1046). — Reines m-Kresol erhält man durch Erhitzen von 6-Chlor-3-oxy-toluol mit Eisenfeilspänen und Natronlauge auf 200° im geschlossenen Gefäß (RASCHIG, D.R.P. 396454; *C.* **1924** II, 1275; *Frdl.* **14**, 423). Reinigung über das neutrale Calciumsalz: SAVARD, *A. ch.* [10] **11**, 290.

Physikalische Eigenschaften.

F: 10,6° (MICHELS, TEN HAAF, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 1050; *C.* **1927** I, 1262), 10,4° (FOX, BARKER, *J. Soc. chem. Ind.* **39** [1920], 170 T). E: 11,10 ± 0,02° (KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1856), 10,8° (korr.) (RINKES, *R.* **45**, 822). Kp_{760}: 202,1° (KE., B., *Am. Soc.* **43**, 1857 Anm. 14), 202,1—202,2° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 19, 111); Kp_{735}: 199,5—200° (KLINGSTEDT, *Acta Acad. Abo.* **3** [1924], Nr. 5, S. 65); Kp_{15}: 85—87° (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 214). Flüchtigkeit bei 18—20°: REMY, *Z. Hyg. Inf.-Kr.* **109** [1928/29], 474.

D_4^{18}: 1,0359 (HEBEISEN, *Ann. Phys.* [4] **77**, 217); D_4^{18}: 1,0363; $D_4^{20,4}$: 1,0338 (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 202, 216); D_4^{20}: 1,0336 (SCHOORL, *R.* **48**, 935); D_4^{25}: 1,0298 (KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1860). Temperatur-Abhängigkeit der Dichte: SCH. Isotherme Kompressibilität unter 0—8 Atm. Überdruck bei 17,78°: $49{,}914 \times 10^{-6}$ Atm.$^{-1}$, bei 25,29°: $51{,}068 \times 10^{-6}$ Atm.$^{-1}$ (HEBEISEN, *Ann. Phys.* [4] **77**, 224). Viscosität bei 25°: 0,1342 g/cm sec (KE., B., *Am. Soc.* **43**, 1857). Oberflächenspannung bei 14°: SCH., *R.* **48**, 935; bei 18°: WEISSENBERGER, PIATTI. *M.* **45**, 204. Parachor: BHATNAGAR, SINGH, *J. Chim. phys.* **25**, 26. Schallgeschwindigkeit in flüssigem m-Kresol: BUSSE, *Ann. Phys.* [4] **75**, 662. Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v von flüssigem m-Kresol (aus der Schallgeschwindigkeit berechnet): BUSSE.

n_α^{18}: 1,5376; n_D^{18}: 1,5425; n_β^{18}: 1,5559; n_γ^{18}: 1,5673; $n_\alpha^{20,4}$: 1,5364; $n_D^{20,4}$: 1,5414; $n_\beta^{20,4}$: 1,5546; $n_\gamma^{20,4}$: 1,5660 (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 202, 216). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes: SAVARD, *C. r.* **188**, 782; *A. ch.* [10] **11**, 293, 295, 298, 305; von Lösungen in Hexan: KLINGSTEDT, *C. r.* **176**, 675; *Acta Acad. Abo.* **3** Nr. 5, S. 30, 76, Tabelle X; *C.* **1925** I, 2286; von Lösungen in Alkohol: KEPIANKA, MARCHLEWSKI, *Bl.* [4] **39**, **1374**; *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 80. Fluorescenzspektrum von festem und unterkühltem m-Kresol bei 0°: REIMANN, *Ann. Phys.* [4] **80**, 61; von m-Kresol-Dampf: MARSH, *Soc.* **125**, 419, 420. Tesla-Luminescenzspektrum des Dampfes: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem m-Kresol: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **2**, 496; *C.* **1928** II, 2098. — Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1857; R. MÜLLER, GRIENGL, MOLLANG, *M.* **47**, 88. Dielektr.-Konst. von m-Kresol bei 16°: 12,95 ($\lambda = 95$ m) (KERR, *Soc.* **1926**, 2798); bei 58°: 9,68 ($\lambda = 95$ m) (KERR, *Phil. Mag.* [7] **3**, 332; *C.* **1927** II, 388); bei 17°: 12,7; bei —14° (unterkühlt): 19,7 ($\lambda = \infty$) (ERRERA, *J. Phys. Rad.* [6] **5**, 309; *C.* **1925** I, 1390). Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 1,60 (verd. Lösung; Benzol) (WILLIAMS, *Phys. Z.* **29** [1928], 684).

100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 2,27 g m-Kresol (CARTER, HARDY, *Soc.* **1928**, 127). Ultramikroskopische Untersuchung des kolloiden Zustands der wäßr. Lösung: TRAUBE, KLEIN, *Koll. Z.* **29**, 238; *C.* **1922** I, 233; vgl. T., K., *Bio. Z.* **120**, 115, 119. m-Kresol ist mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1487). Löslichkeit in Salzsäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration, in wäßr. Lösungen von Natriumchlorid und -sulfat, Magnesiumchlorid und -sulfat und in Natriumphosphat-Phosphorsäure-Gemischen: CARTER, HARDY, *Soc.* **1928**, 128. Leicht löslich in 25%iger, sehr schwer in 33%iger und 50%iger Natronlauge (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, **1044**). Extrahierbarkeit von m-Kresol aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA,

C. r. 187, 347; vgl. ULRICH, KATHER, Z. ang. Ch. 39, 231; DITZ, Fr. 77, 193. Koagulierende Wirkung auf Albumin: COOPER, HAINES, Biochem. J. 23, 8; auf Albumin und Vitellin: CHEESEWORTH, COOPER, J. phys. Chem. 33, 724. Kritische Lösungstemperatur des Systems mit Wasser: 148,8° bei ca. 38% m-Kresol (MICHELS, TEN HAAF, Versl. Akad. Amsterdam 35, 1050; C. 1927 I, 1262). Gegenseitige Löslichkeiten im ternären System m-Kresol-Wasser-Natriumoleat bei 20° und 60°: BAILEY, Soc. 123, 2583, 2588.

Kryoskopisches Verhalten von m-Kresol und von Gemischen mit Phenol in Benzol: KENDALL, BEAVER, Am. Soc. 43, 1862; von m-Kresol in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, Soc. 1928, 1776. Zur thermischen Analyse der Systeme mit o- und p-Kresol (DAWSON, MOUNTFORD, Soc. 113, 929; FOX, BARKER, J. Soc. chem. Ind. 37 [1918], 270 T) vgl. KENDALL, BEAVER, Am. Soc. 43, 1853. Thermische Analyse der binären Systeme mit α-Chloressigsäure (Eutektikum bei —3,0° und 83,3 Gew.-% m-Kresol) und mit β-Chloressigsäure (Eutektikum bei +5,0° und 81,5 Gew.-% m-Kresol): MAMELI, COCCONI, G. 53, 154; der Systeme mit Harnstoff: KREMANN, M. 28 [1907], 1131, 1135; mit p-Toluidin: PUSCHIN, SLADOVIĆ, Soc. 1928, 2478; mit α- und β-Naphthylamin: PUSCHIN, BASARA, M. 48, 54. m-Kresol enthaltende binäre Azeotrope s. in der untenstehenden Tabelle. Dampfdruck von binären Gemischen

m-Kresol enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% m-Kresol	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% m-Kresol
1.3.5-Trichlor-benzol [2])	200,5	60	Benzylacetat [2])	215,5	12
1.4-Dibrom-benzol [1])	201,9	93	Äthylenglykol [1])	195,2	40
4-Brom-toluol [2])	184,8	ca. 5	Campher [2])	213,35	36,5
4-Jod-toluol [2])	201,6	75	Acetophenon [2])	208,45	47,2
Naphthalin [1])	202,1	ca. 2,8	Propiophenon [2])	218,6	17
n-Octylalkohol [2])	203,3	62	Methylbenzoat [2])	204,6	63
Phenylacetat [2])	204,4	70	Äthylbenzoat [2])	212,75	ca. 9
Benzylalkohol [2])	207,1	39	Diäthyloxalat [2])	202,3	ca. 97
Benzylformiat [2])	207,1	46	o-Toluidin [2])	203,25	61,5
			p-Toluidin [2])	204,3	62

[1]) LECAT, Ann. Soc. scient. Bruxelles 49 [1929], 19, 21. — [2]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles 49, 111, 113.

mit Chloroform, Toluol, Methanol, Äthylacetat und Schwefelkohlenstoff bei 15°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, WOJNOFF, M. 46, 1; mit Benzol bei 18°: WEI., PIATTI, M. 45, 282; WEI., SCH., M. 45, 441; Z. ang. Ch. 38, 629; mit Alkohol, Aceton und Äther bei 18°: WEISSENBERGER, PIATTI, M. 45, 194, 196, 198; WEI., SCH., M. 45, 443, 444, 446; WEI., Kunstst. 14, 33; C. 1924 II, 758. Zusammensetzung des Dampfes von Gemischen mit Phenol: RHODES, WELLS, MURRAY, Ind. Eng. Chem. 17, 1200; C. 1926 I, 1121.

Dichten von binären Gemischen mit Naphthalin und Chinolin bei 18—20°: KROLLPFEIFFER, A. 430, 202, 216. Molekulare Lösungsvolumina von m-Kresol in Phenol, o-Kresol und p-Kresol sowie Volumänderungen beim Mischen von Toluol, m-Xylol, Phenol, o- und p-Kresol und Isoamylacetat mit m-Kresol: RICHARDSON, ROBERTSON, Soc. 1928, 1779. Viscosität von binären Gemischen mit Phenol, o-Kresol und p-Kresol bei 25°: KENDALL, BEAVER, Am. Soc. 43, 1857, 1858. Viscosität und Oberflächenspannung von binären Gemischen mit Chloroform, Toluol, Äthylacetat und Schwefelkohlenstoff bei 15°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, WOJNOFF, M. 46, 5, 7; mit Benzol, Alkohol, Äther und Aceton bei 18°: WEI., PIATTI, M. 45, 199, 200, 283. Schaumbildung wäßr. Lösungen: BARTSCH, Koll. Beih. 20, 5, 7; C. 1925 I, 2362. Adsorption des Dampfes an Tierkohle: ALEXEJEWSKI, Ж. 55, 417; C. 1925 II, 624; von m-Kresol aus wäßr. Lösung an Tierkohle: SCHILOW, NEKRASSOW, Ph. Ch. 130, 69; Ж. 60, 108. Einfluß einer dünnen Wandschicht auf die Ausflußzeit von Wasser aus Capillaren: TRAUBE, WHANG, Ph. Ch. 138, 110, 111.

Brechungsindices von Gemischen mit Naphthalin und Chinolin bei 18—20°: KROLLPFEIFFER, A. 430, 202, 216. Elektrische Leitfähigkeit von Silbernitrat in m-Kresol bei 25°: R. MÜLLER, GRIENGL, MOLLANG, M. 47, 101; von binären Gemischen mit Phenol, o-Kresol und p-Kresol: KENDALL, BEAVER, Am. Soc. 43, 1857, 1858. Dielektr.-Konst. von binären Gemischen mit Benzol, Äther und Anilin bei 16—17°: KERR, Soc. 1926, 2798, 2801, 2803. Kataphorese der konzentrierten wäßrigen Lösung: TRAUBE, KLEIN, Koll. Z. 29, 243; C. 1922 I, 233. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen wäßr. Lösungen und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULWARSKAJA, Ph. Ch. 123, 329. — Einfluß von m-Kresol auf die langsame Verbrennung von Hexan in Luft: MARDLES, Soc. 1928, 876; auf die Inversion von Saccharose durch Salzsäure und auf die Zersetzung von Glucose durch Alkali: WATERMAN, GROOT, R. 39, 575, 577.

Chemisches Verhalten.

Färbt sich beim Aufbewahren, auch im Dunkeln und in Stickstoffatmosphäre, gelb bis braun (MICHELS, TEN HAAF, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 1050; *C.* **1927** I, 1262). Thermische Zersetzung in Gegenwart von Eisen s. unten. Zersetzt sich beim Leiten über Bimsstein bei 630—650° unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasserstoff und Bildung von Methan, Phenol und Produkten der pyrogenen Kondensation von Acetylen und Methylacetylen (Benzol, Toluol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und Methylderivaten des Naphthalins, Anthracens und Phenanthrens) (HAGEMANN, *Z. ang. Ch.* **42**, 358, 506; vgl. RUHEMANN, *Braunk.* **28**, 750; *C.* **1929** II, 3263). Liefert beim Kochen mit 10% Aluminiumchlorid geringe Mengen Di-m-tolyl-äther und 3.6-Dimethyl-xanthen (POSTOWSKI, LUGOWKIN, *J. pr.* [2] **122**, 143; Ж. **61**, 1281). Thermische Zersetzung des Natriumsalzes s. bei diesem (S. 351).

Entzündungstemperatur in Luft: MASSON, HAMILTON, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 1337; **20**, 814; *C.* **1928** I, 943; II, 1986. Photochemische Oxydation in Gegenwart von fluorescierenden Farbstoffen: CARTER, *Biochem. J.* **22**, 578. Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung: WILLIAMS, LASSELLE, REED, *Ing. Eng. Chem.* **17**, 852; *C.* **1926** I, 279. m-Kresol wird durch Brom und konz. Salpetersäure zu einem Gemisch von Bromnitromethanen oxydiert (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **45**, 480). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig-Salzsäure bei 70° unter 3 Atm. Druck (SKITA, *A.* **431**, 28) oder in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 559; *C.* **1926** I, 75) cis-1-Methyl-cyclohexanol-(3); Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in neutraler Lösung (SKITA) oder in Gegenwart von Nickel unter Druck (BROCHET, *Bl.* [4] **31**, 1279; EISENLOHR; vgl. a. GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2058, 2060) führt zu trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Äther entstehen 1-Methyl-cyclohexanol-(3) und geringere Mengen Methylcyclohexan; daneben tritt 1-Methyl-cyclohexanon-(3) auf, das im Lauf der Hydrierung wieder verschwindet (VAVON, BERTON, *Bl.* [4] **37**, 297, 298). m-Kresol liefert beim Erhitzen mit Wasserstoff ohne Katalysator auf 460° unter 95 Atm. Anfangsdruck neben anderen Produkten geringe Mengen Phenol (F. FISCHER, TROPSCH, *Brennstoffch.* **7**, 3; *C.* **1926** II, 23); beim Erhitzen mit Wasserstoff in Gegenwart von Aluminiumoxyd unter 80 Atm. Anfangsdruck entstehen Benzol, Toluol, Methan und geringe Mengen aliphatischer Kohlenwasserstoffe (KLING, FLORENTIN, *Bl.* [4] **41**, 1348); Toluol entsteht als Hauptprodukt beim Leiten von m-Kresol-Dampf und Wasserstoff über bei 550° mit Ammoniak behandelte Wolframsäure bei 400° (I. G. Farbenind., D.R.P. 516251; *C.* **1931** I, 1822; *Frdl.* **16**, 3008), während beim Leiten von m-Kresol-Dampf und Wasserstoff durch ein verzinntes Eisenrohr bei 750° Benzol in guter Ausbeute erhalten wird; geringere Mengen Benzol treten ferner bei der Reduktion mit Kohlenoxyd, Kohlenoxyd + Wasserdampf, Wasserstoff + Wasserdampf oder Wasserstoff + Methan im verzinnten Eisenrohr bei 750° auf (F. FISCHER, SCHRADER, ZERBE, *Abh. Kenntnis Kohle* **6**, 134, 141, 143; *C.* **1924** I, 838). Leitet man m-Kresol im Wasserstoffstrom bei 750° durch aluminierte Eisenröhren oder durch ein Nickelrohr, so erfolgt weitgehende Zersetzung unter Rußbildung (F., SCH., Z., *Abh. Kenntnis Kohle* **6**, 142). m-Kresol wird auch beim Leiten des Dampfes über auf Asbest niedergeschlagenes fein verteiltes Eisen bei 480° bis 500° im Wasserstoff-, Kohlendioxyd- oder Stickstoffstrom unter Kohlebildung zersetzt; nach Herabsetzung der Temperatur auf 430° bewirkt die abgeschiedene Kohle Reduktion des m-Kresols zu Toluol (STADNIKOW, GAWRILOW, WINOGRADOW, *B.* **58**, 2428; *Brennstoffch.* **7**, 8; *C.* **1926** II, 23). Wird beim Erhitzen mit Kohlenoxyd und Wasser auf 423° unter 19,6 Atm. Anfangsdruck nicht reduziert (WATERMAN, KORTLANDT, *R.* **43**, 692, 696).

m-Kresol gibt beim Chlorieren in sodaalkalischer Suspension 6-Chlor-3-oxy-toluol und wahrscheinlich auch 4-Chlor-3-oxy-toluol (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 160; *C.* **1928** II, 767). Beim Behandeln mit 2,2 Atomen Chlor in gesättigter Tetrachlorkohlenstoff-Lösung entsteht 6-Chlor-3-oxy-toluol neben geringeren Mengen 4-Chlor-3-oxy-toluol, 2-Chlor-3-oxy-toluol und anderen Produkten (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1424). Beim Chlorieren von m-Kresol mit Sulfurylchlorid erhält man 4-Chlor-3-oxy-toluol und 6-Chlor-3-oxy-toluol (RASCHIG, Privat-Mitt.). Geschwindigkeit der Chlorierung durch unterchlorige Säure in wäßriger und alkalischer Lösung bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* **1926**, 1586, 1589. m-Kresol gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) Chloranil (DENIS, *Bl. Soc. chim. belg.* **35**, 378; *C.* **1927** I, 721). Bei der Einw. von Brom in sodaalkalischer Suspension entsteht wahrscheinlich 6-Brom-3-oxy-toluol (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 158; *C.* **1928** II, 767). Beim Eintragen von Brom in m-Kresol (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 226; *C.* **1927** II, 1344), beim Behandeln von m-Kresol mit 6 Atomen Brom in Eisessig (KOHN, SEGEL, *M.* **46**, 667) oder mit überschüssiger Unterbromigsäure-Lösung (BIILMANN, RIMBERT, *Bl.* [4] **33**, 1474) entsteht 2.4.6-Tribrom-3-oxy-toluol. Relative Geschwindigkeit der einzelnen Bromierungsstufen bei der Einw. von Brom in Wasser bei gleichzeitiger Anwesenheit von Anilin, m-Phenylendiamin, 3-Aminophenol oder Anthranilsäure: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2225, 2228; vgl. FR., *Am. Soc.* **48**, 1633.

m-Kresol liefert mit überschüssigem Ammoniak beim Leiten über Aluminiumoxyd im Stickstoffstrom bei 420° m-Toluidin (BRINER, FERRERO, PAILLARD, *Helv.* **9**, 957). Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit und 100%iger Schwefelsäure in Eisessig bei 0° Toluchinon-oxim-(1) (4-Nitroso-m-kresol) (SCHOUTISSEN, *R.* **40**, 758); bei der Nitrosierung durch Behandeln einer Lösung von m-Kresol und Natriumnitrit in verd. Natronlauge mit verd. Schwefelsäure unterhalb 0° bildet sich außer Toluchinon-oxim-(1) auch etwas 4-Nitro-3-oxy-toluol (HODGSON, CLAY, *Soc.* **1929**, 2778). Bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf m-Kresol in Benzol + Gasolin entstehen 6-Nitro-3-oxy-toluol und geringere Mengen 2-Nitro-3-oxy-toluol (WIELAND, *B.* **54**, 1780). Beim Behandeln von m-Kresol mit Salpetersäure (D: 1,5) in rauchender Schwefelsäure (am besten mit 15% SO_3) und nachfolgenden Destillieren mit Wasserdampf erhält man 2-Nitro-3-oxy-toluol als Hauptprodukt neben wenig 4-Nitro-3-oxy-toluol und teerigen Produkten (GIBSON, *Soc.* **123**, 1271; vgl. HODGSON, BEARD, *Soc.* **127**, 498). Über Bildung eines Indophenol-N-oxyds durch Einw. von konz. Salpetersäure in Eisessig-Schwefelsäure vgl. K. H. MEYER, ELBERS, *B.* **54**, 343.

Der beim Schmelzen von m-Kresol mit Natriumsulfid und Schwefel entstehende Schwefelfarbstoff (vgl. BAYER & Co., D.R.P. 102897; *Frdl.* **5**, 464) liefert beim Chlorieren in salzsaurer Suspension 3-Oxy-toluol-disulfochlorid-(4.6) (POLLAK, RIESS, *M.* **53/54**, 98). m-Kresol gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6) und 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(4); diese Säuren entstehen bei 30—35° im Verhältnis ca. 1:2,7, bei 100° im Verhältnis 1:1,9, während bei 120° 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(4) als Hauptprodukt erhalten wird (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 1303); 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(4) hat auch in der von ZEHENTER (*M.* **40** [1919], 377) bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf m-Kresol erhaltenen 3-Oxy-toluol-sulfonsäure mit unbekannter SO_3H-Stellung vorgelegen (ZEHENTER, BOHUNEK, NOWOTNY, *J. pr.* [2] **121**, 224). Geschwindigkeit der Sulfurierung mit 96%iger Schwefelsäure in Gemischen mit Phenol, o- und p-Kresol, asymm. m-Xylenol und p-Xylenol bei verschiedenen Temperaturen: CAMPBELL, *Soc.* **121**, 852, 854, 855. m-Kresol gibt mit 1 Mol Chlorsulfonsäure in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Pyridin bei —15° bis —10° Schwefelsäure-mono-m-tolylester; bei Abwesenheit von Pyridin erhält man daneben nach Auflösen des Reaktionsprodukts in Wasser 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6), die beim Abdestillieren des Lösungsmittels, nachfolgenden 4-stdg. Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Dampfbad und Auflösen in Wasser als einziges Reaktionsprodukt erhalten wird (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 1303). Fügt man 2 Mol Chlorsulfonsäure allmählich unterhalb 35° zu einer Lösung von m-Kresol in Schwefelkohlenstoff, destilliert das Lösungsmittel ab, erhitzt 2 Std. auf 100° und löst in Wasser, so erhält man 3-Oxy-toluol-disulfonsäure-(4.6) (HAWORTH, LAPWORTH). Beim Eintragen von 1 Mol Chlorsulfonsäure in m-Kresol bei gewöhnlicher Temperatur und Auflösen des Reaktionsprodukts in Wasser erhält man 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6) und geringere Mengen Di-m-tolyl-sulfat; mit überschüssiger Chlorsulfonsäure erhält man bei gewöhnlicher Temperatur 3-Oxy-toluol-disulfochlorid-(4.6), bei 110° m-Kresol-sulfonylid-disulfonsäure-dichlorid (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3021), bei 130—140° 3-Oxy-toluol-trisulfochlorid-(2.4.6) (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **46**, 389). Liefert mit überschüssiger Fluorsulfonsäure in Schwefelkohlenstoff bei 20° geringe Mengen 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6?)-fluorid (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 73).

$CH_3\cdot$ $O\cdot SO_2$ $\cdot SO_2Cl$
$ClO_2S\cdot$ $SO_2\cdot O$ $\cdot CH_3$

Gibt mit dem durch Auflösen von Tellur in Salpetersäure (D: 1,42) und wiederholtes Abdampfen mit konz. Salzsäure erhaltenen „basischen Tellurchlorid" beim Erhitzen auf 120—130° 4.4′-Dioxy-2.2′-dimethyl-diphenyltellurdichlorid (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, 2218). Liefert beim Kochen mit Tellurtetrachlorid in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumpyrosulfit 4.4′-Dioxy-2.2′-dimethyl-diphenyltellurid (MORGAN, BURGESS). m-Kresol gibt beim Erhitzen mit sirupöser Arsensäure auf 140—146° 4-Oxy-2-methyl-phenylarsonsäure, sehr wenig 6-Oxy-2-methyl-phenylarsonsäure und andere Produkte (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* **45**, 802; vgl. FINZI, *Atti Congr. naz. Chim. pura appl.* **1926**, 1302; *C.* **1928** I, 2173).

Über das Mengenverhältnis zwischen 4-Oxy-2-methyl-benzaldehyd und 6-Oxy-2-methyl-benzaldehyd + 2-Oxy-4-methyl-benzaldehyd bei der Einw. von Chloroform oder Bromoform und Alkali (H 375) vgl. HODGSON, JENKINSON, *Soc.* **1929**, 469, 1641. Beim Erhitzen von m-Kresol-kalium mit Chloroform-Dampf auf 110—120° erhält man neben dunklen Schmieren geringe Mengen Orthoameisensäure-tri-m-tolylester (DRIVER, *Am. Soc.* **46**, 2093). Geschwindigkeit der Reaktion von m-Kresol-natrium mit Äthyljodid in Alkohol bei 42,5°: GOLDSWORTHY, *Soc.* **1926**, 1254. m-Kresol gibt beim Erhitzen mit Propylen auf 330—350° unter 35—40 Atm. Druck Thymol (Rhein. Kampferfabr., D.R.P. 489364; *Frdl.* **16**, 2870). Einw. von Acetylen bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Quecksilberoxyd in absol. Alkohol: WENZKE, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **46**, 177. m-Kresol liefert beim Erhitzen mit Benzophenondichlorid auf 120° in sehr langsam verlaufender Reaktion 4.4′-Dioxy-2.2′-dimethyl-tetraphenylmethan(?) (MACKENZIE, *Soc.* **121**, 1698). Bei der Umsetzung von m-Kresol-

natrium mit Triphenylchlormethan in heißem Xylol (SCHORIGIN, *B.* **60**, 2376) und beim Behandeln von m-Kresol mit Triphenylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure (SCHO.; BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 638) entsteht 4(oder 2)-Oxy-2(oder 4)-methyl-tetraphenylmethan; diese Verbindung entsteht ferner neben anderen Produkten beim Erhitzen von m-Kresol mit Tritylphosphonsäure-dichlorid auf 120° (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 636).

Beim Erhitzen von m-Kresol mit Methanol in Gegenwart von Aluminiumoxyd auf 400° erhält man geringe Mengen Hexamethylbenzol (BRINER, PLÜSS, PAILLARD, *Helv.* **7**, 1050). Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 745. m-Kresol gibt beim Sulfurieren, Behandeln der Sulfonsäure mit Isopropylalkohol oder Propylalkohol in Gegenwart von starker Schwefelsäure und nachfolgenden Destillieren mit Wasserdampf bei 120—125° Thymol und 3-Methyl-4-isopropyl-phenol (BASF, D.R.P. 350809, 379952; *C.* **1922** IV, 156; **1924** I, 1102; *Frdl.* **14**, 422, 423; vgl. H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 737); durch Einw. von Isopropylalkohol in Gegenwart von Phosphorsäure (D: 1,85—1,9) erhält man bei 70—80° hauptsächlich Thymol, bei 150° hauptsächlich 3-Methyl-4-isopropyl-phenol (HOWARD & SONS, BLAGDEN, D.R.P. 400969; *C.* **1925** I, 297; *Frdl.* **14**, 424). Reaktion mit Triphenylcarbinol s. oben.

Die Umsetzung von m-Kresol mit Aceton kann je nach den Reaktionsbedingungen zu sehr verschiedenartigen Produkten führen. Beim Erhitzen eines mit Chlorwasserstoff gesättigten oder mit etwas Phosphoroxychlorid versetzten Gemisches aus 1 Tl. Aceton und 6 Tln. m-Kresol auf 100° entsteht Bis-[4.4.7-trimethyl-chroman]-spiran-(2.2′) $C_{23}H_{28}O_2$ (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2677) (NIEDERL, *M.* **60** [1932], 150; BAKER, BESLY, *Soc.* **1939**, 197; vgl. ZINCKE, GAEBEL, *A.* **388** [1912], 304 und E I **6**, 452); diese Verbindung bildet sich auch durch Einw. von 3 Mol konz. Schwefelsäure auf Gemische aus 2 Mol m-Kresol und 3 Mol Aceton oder besser aus 2 Mol m-Kresol und 1 Mol Phoron (NIEDERL, *Am. Soc.* **50**, 2232). Erwärmt man ein Gemisch von 400 g m-Kresol und 58 g Aceton nach Sättigung mit Chlorwasserstoff oder nach Zusatz von 60 g Phosphoroxychlorid 48 bzw. 72 Stdn. auf 30—40°, so erhält man eine Verbindung $C_{20}H_{24}O_2$ (S. 351) (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D.R.P. 486768; *Frdl.* **16**, 2885), während bei der Einw. von 1 Mol Aceton auf 2 Mol m-Kresol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 0—5°, in Gegenwart von wasserfreiem Magnesiumsulfat oder von Phosphoroxychlorid in der Kälte 2.2′-Dioxy-4.4′.α.α-tetramethyl-diphenylmethan erhalten wird (SCH.-K. A.-G., D.R.P. 494508, 497414, 499436; *C.* **1930** I, 3239; *Frdl.* **16**, 2886, 2887, 2888; vgl. a. v. BRAUN, *A.* **472**, 70). m-Kresol gibt mit Butyraldehyd in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure 3-Methyl-4-α-butenyl-phenol (?) und geringere Mengen 1.1-Bis-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-butan (?) (v. BRAUN, *A.* **472**, 76). Bei der Kondensation von 2 Mol m-Kresol mit 1 Mol Cyclohexanon in Gegenwart von konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgenden Destillation unter vermindertem Druck erhielt v. BRAUN (*A.* **472**, 60) amorphes, auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbares 1.1-Bis-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-cyclohexan (?) und geringere Mengen 4(?)-Δ^1-Cyclohexenyl-m-kresol. Über Kondensation von m-Kresol mit Cyclohexanon in Gegenwart von Chlorwasserstoff vgl. SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D.R.P. 468768; *Frdl.* **16**, 2885.

m-Kresol liefert beim Erhitzen mit Eisessig und Phosphoroxychlorid neben m-Tolylacetat auch etwas 4-Acetyl-m-kresol (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 178). Gibt mit Acetylchlorid in Gegenwart von Eisenchlorid 4-Acetyl-m-kresol (NENCKI, STOEBER, *B.* **30** [1897], 1770), in Gegenwart von Zinkchlorid bei gewöhnlicher Temperatur 4-Acetyl-m-kresol und 6-Acetyl-m-kresol (SKRAUP, POLLER, *B.* **57**, 2036; vgl. EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597), bei 140—160° nur 6-Acetyl-m-kresol (EIJKMAN). Kondensiert sich mit Trichloracetonitril bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Chlorbenzol unter Durchleiten von Chlorwasserstoff zu ω.ω.ω-Trichlor-2-oxy-4-methyl-acetophenon, ω.ω.ω-Trichlor-4-oxy-2-methyl-acetophenon und geringen Mengen ω.ω.ω-Trichlor-4-oxy-2-methyl-acetophenon-imid (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] **123**, 269). Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzoylchlorid bei 25°: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* **9**, 753. Bei der Einw. von Diäthyloxalat auf m-Kresol-kalium in Alkohol entsteht Di-m-tolyläther (SMITH, *Soc.* **1927**, 175). m-Kresol gibt mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan bei 120—130° 4′-Oxy-2′-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (E I **10**, 471), 2′-Oxy-4′-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (E I **10**, 473) und geringere Mengen 2′.2″-Dimethyl-phenolphthalein (Formel I; Syst. Nr. 2539) (ULLMANN, SCHMIDT, *B.* **52** [1919], 2104); in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid liefert m-Kresol mit Phthalylchlorid bei 100° hauptsächlich 2′.2″-Dimethyl-phenolphthalein, mit Phthalsäure-

anhydrid auf dem Wasserbad hauptsächlich 3.6-Dimethyl-fluoran (Formel II auf S. 349; Syst. Nr. 2751) (THIEL, JUNGFER, *Z. anorg. Ch.* **178**, 51); ältere Literatur über Kondensation zu 3.6-Dimethyl-fluoran s. H **19**, 150. Bei langsamem Erhitzen von 1 Tl. m-Kresol mit 2 Tln. krystallwasserhaltiger Citronensäure und 6 Tln. Schwefelsäure (D: 1,84) bis auf 130° entstehen geringe Mengen 4.7-Dimethyl-cumarin (A. MÜLLER, *B.* **58**, 2205). Beim Behandeln mit Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und konz. Schwefelsäure unter Kühlung entsteht 7-Methyl-3.4-tetramethylen-cumarin (SEN, BASU, *J. indian chem. Soc.* **5**, 473; *C.* **1928** II, 2241). m-Kresol gibt beim Erhitzen mit 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6) in Gegenwart von Phosphorpentoxyd im Rohr auf 170° 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenylsulfon (ZEHENTER, BOHUNEK, NOWOTNY, *J. pr.* [2] **121**, 230). Reaktion mit Hexamethylentetramin: SHONO, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 30 B; *C.* **1928** II, 879.

m-Kresol liefert beim Erhitzen mit Guttaperchabromid und Eisenchlorid auf 110—120° Bis-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-hydroguttapercha (H **30**, 80) (GEIGER, *Helv.* **10**, 537). Über die Einw. von m-Kresol auf diazotierte Wolle oder Seide vgl. GROOT, *Chem. Weekb.* **21**, 453; *C.* **1925** I, 168.

Biochemisches Verhalten.

m-Kresol nimmt in Gegenwart von Tyrosinase (aus Mehlwürmern) bei p_H 7,0 ca. 3 Atome Sauerstoff auf (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1381). Beim Leiten von Luft durch ein Gemisch aus m-Kresol, Anilin und Tyrosinase-Lösung bei p_H 6,5—7,0 entsteht x-Dianilino-4-methyl-benzochinon-(1.2)-monoanil (Syst. Nr. 1874) (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1377). Oxydation durch Sauerstoff in Gegenwart von Enzymen aus Kartoffeln: ONSLOW, ROBINSON, *Biochem. J.* **19**, 423; v. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **162**, 406; durch Methylenblau in Gegenwart von Pilz-Oxydasen: LUTZ, *C. r.* **189**, 63. m-Kresol wird durch Bodenbakterien zersetzt (GRAY, THORNTON, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **73**, 78; *C.* **1928** I, 1052). — Physiologisches Verhalten und bactericide Wirkung: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 158, 164; zur bactericiden Wirkung vgl. a. TRAUBE, SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 94; MORGAN, COOPER, *Biochem. J.* **15**, 591; COOPER, FORSTNER, *Biochem. J.* **18**, 944; COOPER, HAINES, *Biochem. J.* **23**, 7; SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 133; *C.* **1925** I, 2699; KURODA, *Bio. Z.* **169**, 284. Wirkung auf Paramaecien: HEGNER, SHAW, MANWELL, *Am. J. Hyg.* **8** [1928], 571; auf Insektenlarven (Agriotes): TATTERSFIELD, ROBERTS, *Ber. Physiol.* **4**, 320; *C.* **1921** I, 232.

Verwendung.

Überführung in harzartige Produkte durch Chlorierung: Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 355173; *C.* **1922** IV, 380; *Frdl.* **14**, 669; durch Kondensation mit Aldehyden oder Ketonen: Ch. F. W.-TER M., D.R.P. 362381; *Frdl.* **14**, 1195; Höchster Farbw., D.R.P. 362382, 374379, 386733; *C.* **1923** II, 920, IV, 602; **1924** I, 2744; *Frdl.* **14**, 1160, 1163, 1185; I. G. Farbenind., D.R.P. 449276; *C.* **1927** II, 2237; *Frdl.* **15**, 1220; durch Kondensation mit Benzalchlorid: Dynamit A.-G. NOBEL & Co., D.R.P. 355389; *C.* **1922** IV, 441; *Frdl.* **14**, 1199; durch Einw. von Dischwefeldichlorid und Benzylchlorid: I. G. Farbenind., D.R.P. 444109; *C.* **1927** II, 750; *Frdl.* **15**, 1177. Darstellung eines nichtfärbenden Schwefelderivats, das zur Fixierung basischer Farbstoffe dienen kann: BAYER & Co., D.R.P. 406675; *C.* **1925** I, 1670; *Frdl.* **14**, 1072.

Analytisches.

Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe verschiedener Reaktionen: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 32. m-Kresol gibt mit Natriumnitrit und Natrium- oder Kaliumnitrat in konz. Salzsäure zum Unterschied von Phenol und o-Kresol keine charakteristische Färbung (WARE, *Analyst* **52**, 335; *C.* **1927** II, 1182). Gibt bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit Millons Reagens in salpetersaurer Lösung eine gelbe Färbung, die sich auf Zusatz von Formaldehyd-Lösung nur wenig verändert (CHAPIN, *J. ind. Eng. Chem.* **12** [1920], 772). Gibt in konz. Schwefelsäure mit Selendioxyd oder Natriumselenit eine smaragdgrüne Färbung (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 812; *C.* **1926** II, 925), mit Benzoylacrylsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 375; *C.* **1927** II, 143). Farbreaktion mit Formaldehyd, Dioxyaceton und Weinsäure in konz. Schwefelsäure: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 251; *C.* **1929** II, 2702. Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und spektroskopische Untersuchung von schwach alkal. Lösungen des entstandenen Farbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: PALKIN, WALES, *Am. Soc.* **46**, 1490; **48**, 812. Versuche zum Nachweis neben anderen Phenolen durch Fällung mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 259; *C.* **1929** II, 2703. Unterscheidung von o-Kresol mit Hilfe von Vanillin und konz. Salzsäure in Alkohol: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2** [1929], 266. — Das Phenylurethan schmilzt bei 125° (FROMM, ECKHARD, *B.* **56**, 953).

Über bromometrische Bestimmung von m-Kresol, auch neben Phenol und o- und p-Kresol (vgl. H 376) vgl. z. B. FOX, BARKER, *J. Soc. chem. Ind.* **39** [1920], 171 T; FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* **46**, 2505; ULRICH, KATHER, *Z. ang. Ch.* **39**, 230; DANCKWORTH, SIEBLER, *Ar.*

1926, 440; OSHIMA, TAKAHASHI, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **30**, 163 B; *C.* **1927** II, 2746; DITZ, *Fr.* **77**, 196, 200, 201. Zur Bestimmung als 2.4.6-Trinitro-m-kresol nach RASCHIG (*Z. ang. Ch.* **13**, 760; vgl. H 376) vgl. FOX, BARKER; CAMPBELL, *Soc.* **121**, 852; TANAKA, KOBAYASHI, *J. Fac. Eng. Tokyo Univ.* **17** [1926/28], 130; QVIST, *Fr.* **65**, 289, 292. Bestimmung neben o- und p-Kresol durch Umsetzung mit Chloressigsäure in alkal. Lösung und fraktionierte Fällung der entstandenen Kresoxyessigsäuren mit Salzsäure: BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045. Nachweis und colorimetrische Bestimmung mit Hilfe von diazotierter Sulfanilsäure: HANKE, KOESSLER, *J. biol. Chem.* **50**, 235, 249, 271; REMY, *Z. Hyg. Inf.-Kr.* **109**, 471; *C.* **1929** II, 615. Bestimmung durch Titration (Tüpfelreaktion) mit diazotiertem 4-Nitroanilin: CHAPIN, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 568; *C.* **1920** IV, 337. Verhalten bei der colorimetrischen Phenolbestimmung nach FOLIN, DENIS: CHAPIN, *J. biol. Chem.* **47**, 312.

Salze und Umwandlungsprodukte von unbekannter Struktur aus m-Kresol.

Natriumsalz $C_7H_7 \cdot ONa$. Tafeln (MELDRUM, PATEL, *J. indian chem. Soc.* **5**, 93; *C.* **1928** I, 2388); fast farbloses Pulver (F. FISCHER, EHRHARDT, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 261; *C.* **1921** I, 762). F: 92—94° (M., P.). Färbt sich am Licht rotviolett (F., E.). Zersetzt sich im Stickstoffstrom bei 450—600° unter Bildung von m-Kresol und Entwicklung von Wasserstoff und geringen Mengen Methan (F., E.). — Kaliumsalz $C_7H_7 \cdot OK$. Sehr hygroskopische Prismen. F: 36° (M., P.). Geschwindigkeit der Verseifung von Essigsäurealkylestern durch wäßrig-alkoholische Lösungen von m-Kresol-kalium bei verschiedenen Temperaturen: SMITH, *Soc.* **1927**, 171, 172. — Thallium(I)-salz $C_7H_7 \cdot OTl$. Krystalle. F: 187° (CHRISTIE, MENZIES, *Soc.* **127**, 2373).

Verbindung $C_{20}H_{24}O_2$[1]). *B.* Aus 400 g m-Kresol und 58 g Aceton beim Sättigen mit Chlorwasserstoff und 48-stdg. Erwärmen auf 30—40° im geschlossenen Gefäß oder beim Versetzen mit 60 g Phosphoroxychlorid und 72-stdg. Erwärmen auf 40° unter Rühren (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D.R.P. 486768; *Frdl.* **16**, 2885). — Krystalle (aus Petroläther). F: 82—83°. $Kp_{0,6}$: 187°. — Bildet ein Monoacetylderivat $C_{22}H_{26}O_3$ (F: 122—123°).

Verbindung $C_{22}H_{28}O_2$. *B.* Entsteht analog der vorangehenden Verbindung aus m-Kresol und Methyläthylketon in Gegenwart von Chlorwasserstoff (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D.R.P. 486768; *Frdl.* **16**, 2885). — Erstarrt in der Kälte harzartig. Kp_{14}: 239°. — Bildet ein Monoacetylderivat $C_{24}H_{30}O_3$ (F: 143—145°) und ein Monobenzoylderivat $C_{29}H_{32}O_3$ (F: 143—145°).

Funktionelle Derivate des m-Kresols.

3-Methoxy-toluol, Methyl-m-tolyl-äther, m-Kresol-methyläther $C_8H_{10}O$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 376; E I 186). *B.* Bei kurzer Einw. von Jodwasserstoff auf 3-Methoxybenzylbromid in Eisessig bei 25° (SHOESMITH, *Soc.* **123**, 2829). — $D_4^{12,9}$: 0,9784; $n_\alpha^{12,9}$: 1,5118; $n_D^{12,9}$: 1,5164; $n_\beta^{12,9}$: 1,5289; $n_\gamma^{12,9}$: 1,5398 (v. AUWERS, *A.* **422**, 178). Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Methyl-m-tolyläther: STEWART, *Phys. Rev.* [2] **33**, 893; *C.* **1929** II, 1258. Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 1,17 (verd. Lösung; Benzol) (WILLIAMS, *Phys. Z.* **29** [1928], 684). Geschwindigkeit der Reaktion von Allylbromid mit Pyridin in Methyl-m-tolyläther: KERR, *Soc.* **1929**, 241.

Wird bei 40-stdg. Kochen mit Bleidioxyd in verd. Schwefelsäure unter Bildung von Toluhydrochinon oxydiert (FICHTER, RIS, *Helv.* **7**, 810). Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxyd- oder Platin-Anoden in verd. Schwefelsäure Toluhydrochinon, Toluchinon, Toluchinhydron, 4-Oxy-4'-methoxy-2.2'-dimethyl-diphenyl(?), Bernsteinsäure und andere Produkte; bei einem Versuch wurden auch geringe Mengen Toluhydrochinon-5-methyläther (F: 70,5—71°) isoliert (F., R., *Helv.* **7**, 808). Wird bei mehrstündiger Einw. von Jodwasserstoff in Eisessig in m-Kresol und Methyljodid gespalten (SHOESMITH, *Soc.* **123**, 2829). Liefert mit etwas mehr als 2 Mol Brom in Eisessig unterhalb 10° 4.6-Dibrom-3-methoxy-toluol (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2995). Gibt mit 1 Mol Chlorsulfonsäure in Schwefelkohlenstoff bei —10° bis —15° 3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(6) (H., L., *Soc.* **125**, 1304; vgl. H., L., *Soc.* **123**, 2991). Gibt beim Kochen mit Tellurtetrachlorid in Chloroform 4(oder 2)-Methoxy-2(oder 4)-methyl-phenyltellurtrichlorid (Syst. Nr. 1591a); die Reaktion verläuft schwerer als bei Methyl-o-tolyl-äther (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1082, 1087).

Kondensiert sich mit Benzylchlorid in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid in Petroläther zu 4-Methoxy-2-methyl-diphenylmethan(?) und geringen Mengen 5-Methoxy-2.4-dibenzyl-toluol(?) (STADNIKOW, BARYSCHEWA, *B.* **61**, 1999). Liefert mit Acetanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung 4-Methoxy-2-methyl-acetophenon und geringe Mengen 4-Oxy-2-methyl-acetophenon (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 1892); 4-Methoxy-2-methyl-acetophenon entsteht auch bei der Umsetzung mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BARBIER, *Helv.* **11**, 155) oder

---

[1]) Die im Original angegebene Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_2$ beruht wohl auf einem Druckfehler.

von Zinn(IV)-chlorid in Benzol (St., B., *B.* **61**, 1998). Liefert mit α-Brom-propionylbromid und 2 Mol Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff hauptsächlich α-Chlor-2-oxy-4-methyl-propiophenon (v. Auwers, *A.* **439**, 158, 168). Bei der Umsetzung mit 1 Mol α-Brom-isobutyrylbromid in Gegenwart von 2 Mol Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff erhält man 5-Oxy-2.7-dimethyl-hydrindon-(1) (Formel I), 7-Oxy-2.5-dimethyl-hydrindon-(1) (Formel II) und eine halogenhaltige Substanz, die bei der Behandlung mit

I. HO·C_6H_2(CH₃)<$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}$>CH·$CH_3$ II. CH_3·C_6H_2(HO)<$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}$>CH·$CH_3$ III. CH_3·C_6H_3<$\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}$>$C(CH_3)_2$

Zinkstaub und Eisessig in 2.2.4-Trimethyl-cumaranon (Formel III) übergeht (v. Au., *A.* **439**, 152, 161). Liefert beim Erwärmen mit Phthalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf 40—50° 2′.2″-Dimethyl-phenolphthalein-dimethyläther (Weiss, Knapp, *M.* **50**, 13). — Überführung in ein Harz durch Kondensation mit Formaldehyd: Agfa, D.R.P. 358399; *C.* **1922** IV, 956; *Frdl.* **14**, 624.

3-Äthoxy-toluol, Äthyl-m-tolyl-äther, m-Kresol-äthyläther $C_9H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 376; E I 186). $D_4^{11,7}$: 0,9558; $n_\alpha^{11,7}$: 1,5051; $n_{He}^{11,7}$: 1,5092; $n_\beta^{11,7}$: 1,5211; $n_\gamma^{11,7}$: 1,5311 (v. Auwers, *A.* **422**, 178). — Überführung in Harze durch Kondensation mit Formaldehyd: Höchster Farbw., D.R.P. 406152, 406999; *C.* **1925** I. 1816; *Frdl.* **14**, 627, 628.

Di-m-tolyläther, Di-m-kresyläther, 3.3′-Dimethyl-diphenyläther $C_{14}H_{14}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2O$ (H 377; E I 186). *B.* In geringer Menge beim Kochen von m-Kresol mit 10 Gew.-% Aluminiumchlorid (Postowski, Lugowkin, *J. pr.* [2] **122**, 144; Ж. **61**, 1282). Bei der Einw. von Diäthyloxalat auf m-Kresol-kalium in Alkohol (Smith, *Soc.* **1927**, 175).

[β-Oxy-äthyl]-m-tolyl-äther, Äthylenglykol-mono-m-tolyläther, β-m-Kresoxy-äthylalkohol $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 186). *B.* Durch Erhitzen von m-Kresol-natrium mit Äthylenchlorhydrin in wäßr. Lösung unter Druck (Cassella & Co., D.R.P. 397814; *C.* **1924** II, 1407; *Frdl.* **14**, 770). — Kp: 250—255°. Schwer löslich in Wasser und in verd. Natronlauge. — Gibt bei der Kondensation mit p-Chinon-monoxim in Schwefelsäure (D: 1,71) ein orangebraunes Indophenol.

[γ-Oxy-propyl]-m-tolyl-äther, Trimethylenglykol-mono-m-tolyläther, γ-m-Kresoxy-propylalkohol $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von m-Kresol mit Trimethylenchlorhydrin in wäßr. Natronlauge (Powell, Johnson, *Am. Soc.* **46**, 2862). — Krystalle. F: 30—31°. Kp_{12}: 146—147°.

Orthoameisensäure-tri-m-tolylester, Tri-m-tolyl-orthoformiat, Tri-m-kresoxy-methan $C_{22}H_{22}O_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_3CH$. *B.* In geringer Menge beim Leiten von Chloroformdampf über m-Kresol-kalium bei 110—120° (Driver, *Am. Soc.* **46**, 2093). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 50°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in 80%igem Alkohol. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Wird von siedender neutraler Permanganat-Lösung nur langsam oxydiert. Zersetzt sich bei der Einw. von konz. Salpetersäure. Beim Kochen mit Alkalilaugen erfolgt keine Hydrolyse.

Essigsäure-m-tolylester, m-Tolylacetat, m-Kresylacetat $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 379; E I 187). *B.* Beim Erhitzen von 4-Acetyl-m-kresol mit geringen Mengen Camphersulfonsäure auf 150° (Rosenmund, Schnurr, *A.* **460**, 92). — Kp_{13}: 99° (R., Sch.). D_4^{25}: 1,048 (Greenwald, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **2** [1910/11], 515). Unlöslich in Wasser und Glycerin, mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol (Gr.).

Lagert sich beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 20° in 4-Acetyl-m-kresol um (Rosenmund, Schnurr, *A.* **460**, 88; v. Auwers, Mauss, *A.* **464**, 309); beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid erhält man 6-Acetyl-m-kresol (v. Auwers, Lechner, Bundesmann, *B.* **58**, 43; R., Sch.) und wenig 4-Acetyl-m-kresol (v. Au., L., B.). Wird bei 14-tägigem Aufbewahren mit Zinkchlorid bei gewöhnlicher Temperatur teilweise unter Bildung von m-Kresol gespalten; beim Erhitzen mit Zinkchlorid (4 Tage auf dem Wasserbad oder 4—6 Stdn. auf 140—160°) erhält man 6-Acetyl-m-kresol, freies m-Kresol und andere Produkte (Skraup, Poller, *B.* **57**, 2037; vgl. Eijkman, *C.* **1904** I, 1597); beim Sättigen eines Gemisches aus m-Tolylacetat und Zinkchlorid mit Chlorwasserstoff und längeren Aufbewahren bildet sich 4-Acetyl-m-kresol (Sk., P., *B.* **57**, 2035). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 0,5%ige Salzsäure und Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur: Greenwald, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **2** [1910/11], 516. Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol 3-Chlor-benzoylchorid und Zinkchlorid im Wasserstoffstrom auf 140° und nachfolgenden Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge 3′-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzophenon (Sk., P., *B.* **57**, 2037). — Antiseptische und toxische Eigenschaften: Greenwald.

Chloressigsäure-m-tolylester, **m-Tolylchloracetat** $C_9H_9O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (H 379). *B.* Zur Bildung aus m-Kresol und Chloracetylchlorid vgl. MAMELI, *G.* **56**, 764. — Wird durch Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur kaum verändert (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **464**, 309).

Thioessigsäure-O-m-tolylester $C_9H_{10}OS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CS\cdot CH_3$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{25-26}: 110—112° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 69; *C.* **1927** I, 1300).

Propionsäure-m-tolylester, **m-Tolylpropionat** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Analog m-Tolylisobutyrat (s. u.) (v. AUWERS, *A.* **439**, 174). — Öl. Kp_{10}: 108—110°. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100° 6-Propionyl-m-kresol und geringe Mengen 4-Propionyl-m-kresol.

Isobuttersäure-m-tolylester, **m-Tolylisobutyrat** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von m-Kresol mit Isobuttersäure und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (v. AUWERS, *A.* **439**, 166). — Öl. Kp_{11}: 104—106°. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100° hauptsächlich 6-Isobutyryl-m-kresol.

α-Brom-isobuttersäure-m-tolylester, **m-Tolyl-[α-brom-isobutyrat]** $C_{11}H_{13}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$ (H 379). *B.* Durch Erhitzen von m-Kresol mit α-Brom-isobutyrylbromid auf 130° (v. AUWERS, *A.* **439**, 162). — Bewegliches Öl. Kp_{11}: 132—135°. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130—140° 5-Oxy-2.7-dimethyl-hydrindon-(1) und 7-Oxy-2.5-dimethyl-hydrindon-(1).

Oxalsäure-di-m-tolylester, **Di-m-tolyloxalat** $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 379; E I 187). *B.* Bei allmählicher Einw. von Oxalylchlorid auf m-Kresol in Gegenwart von Natriumdraht in Äther (MIKŠIĆ, PINTEROVIĆ, *J. pr.* [2] **119**, 234). — F: 105° (unkorr.).

Oxalsäure-m-tolylester-chlorid $C_9H_7O_3Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot COCl$. *B.* Aus m-Kresol und 1,25 Mol Oxalylchlorid in Äther (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* **54**, 1216). — Hellgelbes Öl. Kp_{14}: 120°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 6-Methylcumarandion und geringe Mengen m-Kresotinsäure.

Fumarsäure-di-m-tolylester, **Di-m-tolylfumarat** $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Fumarsäuredichlorid und m-Kresol (ANSCHÜTZ, *B.* **60**, 1321). — Tafeln (aus Eisessig), F: 88°; Nadeln (aus Alkohol), F: 83°. Kp_{12}: 237°.

Äthyl-m-tolyl-carbonat $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 379). Gibt beim Eintragen in Chlorsulfonsäure 3-Carbäthoxyoxy-toluol-sulfochlorid-(6) (GEBAUER-FÜLNEGG, SCHLESINGER, *B.* **61**, 782).

Kohlensäure-di-m-tolylester, **Di-m-tolylcarbonat** $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_2CO$ (H 379). *B.* Zur Bildung durch Einw. von Phosgen auf m-Kresolnatrium in Wasser vgl. SHOESMITH, *Soc.* **123**, 2699. — Krystalle (aus Alkohol).

Carbamidsäure-m-tolylester, **m-Tolylcarbamat** $C_8H_9O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus m-Kresol und Carbamidsäurechlorid (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 168). — Spieße (aus Petroläther). F: 115—116°; die Schmelze trübt sich bei 175°. Leicht löslich in Petroläther, Benzol und Methanol. — Zerfällt bei der Destillation unter vermindertem Druck in m-Kresol und Cyanursäure.

Allophansäure-m-tolylester, **m-Tolylallophanat** $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Zerfällt bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 215° fast quantitativ in m-Kresol und Cyanursäure (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191).

Carbhydroxamsäure-m-tolylester $C_8H_9O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* Analog Carbhydroxamsäurephenylester (S. 157) (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* **47**, 2607). — F: 67,5°.

m-Kresoxyessigsäure, **O-m-Tolyl-glykolsäure** $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 379). Darstellung aus m-Kresol und Chloressigsäure in Gegenwart von Alkali: HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1537; MAMELI, *G.* **56**, 762; BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045. — Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $6,6\times10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 295). — Wird bei der Wasserdampfdestillation oder beim Kochen mit verd. Mineralsäuren leichter hydrolysiert als o- und p-Kresoxyessigsäure (H., ST., *Soc.* **117**, 1538). — $NH_4C_9H_9O_3$. Zersetzt sich bei 188° (H., ST., *Soc.* **117**, 1538). — **Natriumsalz.** Leicht löslich (BR.).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 187). Zur Bildung vgl. SMITH, *Soc.* **1927**, 176. — Kp: 264° (unter geringer Zersetzung).

Chlorid, **m-Kresoxyacetylchlorid** $C_9H_9O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmen von m-Kresoxyessigsäure mit Thionylchlorid (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1538; MAMELI, *G.* **56**, 763). — F: 19,3° (H., ST.). Kp_{10}: 127° (M.), 126° (H., ST.). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in kaltem Benzol oder Schwefelkohlenstoff 6-Methyl-cumaranon (H., ST.; M.).

Amid, m-Kresoxyacetamid $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 380). *B.* Analog o-Kresoxyacetamid (S. 331) (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1539). — Prismen (aus Benzol). F: 118°. Leicht löslich in warmem Methanol, Alkohol und Benzol. — Wird durch siedendes Wasser langsam hydrolysiert.

Nitril, m-Kresoxyacetonitril $C_9H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CN$ (H 380). *B.* Beim Erhitzen von m-Kresoxyacetamid mit Phosphorpentoxyd auf 120—130° (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1540). — Gelbes Öl. Kp_{10}: 141°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch siedende Natronlauge leicht hydrolysiert.

β-m-Kresoxy-propionsäure, O-m-Tolyl-hydracrylsäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von γ-m-Kresoxy-propylalkohol mit Permanganat in Magnesiumsulfat-Lösung (POWELL, JOHNSON, *Am. Soc.* **46**, 2862). — Nadeln (aus Wasser). F: 105°. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Benzol 7-Methyl-chromanon.

Amid $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 108° (POWELL, JOHNSON, *Am. Soc.* **46**, 2863).

Schwefelsäure-mono-m-tolylester, Mono-m-tolylsulfat, m-Tolylschwefelsäure, m-Kresylschwefelsäure $C_7H_8O_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf m-Kresol in Gegenwart von Pyridin in Schwefelkohlenstoff bei —15° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 1303). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung und nachfolgenden Hydrolyse mit Salzsäure 3-Oxy-benzoesäure (H., L., *Soc.* **125**, 1305). — Kaliumsalz. Blättchen. Zersetzt sich langsam bei 100° (H., L.). Löst sich in Wasser von 17° zu 9%; sehr leicht löslich in 5% Wasser enthaltendem Aceton, sehr schwer in kaltem Alkohol und Aceton (BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* **1926**, 688). — Bariumsalz. Schlecht ausgebildete Krystalle (H., L.).

Schwefelsäure-di-m-tolylester, Di-m-tolylsulfat $C_{14}H_{14}O_4S = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_2SO_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6) beim Eintragen von 1 Mol Chlorsulfonsäure in m-Kresol bei gewöhnlicher Temperatur und Auflösen des Reaktionsprodukts in Wasser (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **46**, 390). — Krystalle (aus Wasser). F: 119°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Phosphorigsäure-tri-m-tolylester, Tri-m-tolylphosphit, Tri-m-kresoxyphosphin $C_{21}H_{21}O_3P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_3P$ (H 381). Erstarrt bei Kühlung mit Äther-Kohlendioxyd-Gemisch nicht (BROEKER, *J. pr.* [2] **118**, 292). Kp_{12}: 248—250°. — Sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit.

Phosphorigsäure-di-m-tolylester-chlorid, Di-m-kresoxychlorphosphin $C_{14}H_{14}O_2ClP = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_2PCl$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von m-Kresol mit etwas mehr als 1 Mol Phosphortrichlorid (BROEKER, *J. pr.* [2] **118**, 292). — Kp_{11}: 198°.

Phosphorigsäure-m-tolylester-dichlorid, m-Kresoxydichlorphosphin $C_7H_7OCl_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot PCl_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von m-Kresol mit etwas mehr als 1 Mol Phosphortrichlorid (BROEKER, *J. pr.* [2] **118**, 290). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 114°. — Raucht an der Luft und wird durch Wasser heftig zersetzt.

Pyrophosphorsäure-di-m-tolylester, Di-m-tolylpyrophosphat $C_{14}H_{16}O_7P_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot PO(OH)]_2O$. *B.* Aus m-Kresol und Phosphoroxychlorid in Pyridin (NEUBERG, JACOBSOHN, *Bio. Z.* **199**, 514). — Das Kaliumsalz wird durch Phosphatase aus Aspergillus oryzae hydrolysiert. — $K_2C_{14}H_{14}O_7P_2$. Gleicht dem Kaliumsalz des Di-o-tolyl-pyrophosphats (S. 331).

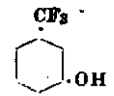
Thiophosphorsäure-O.O.O-tri-m-tolylester, O.O.O-Tri-m-tolylthiophosphat $C_{21}H_{21}O_3SP = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_3PS$. *B.* Bei langsamem Erhitzen von Phosphorigsäure-tri-m-tolylester mit Schwefel bis auf 190° unter Feuchtigkeitsausschluß (BROEKER, *J. pr.* [2] **118**, 293). — Nadeln (aus Alkohol). F: 40—41°. Kp_{12}: 270—272°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Methanol, Alkohol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

Thiophosphorsäure-O.O-di-m-tolylester-chlorid $C_{14}H_{14}O_2ClSP = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_2PSCl$. *B.* Beim Erhitzen von Phosphorigsäure-di-m-tolylester-chlorid mit Schwefel bis auf 175° unter Feuchtigkeitsausschluß (BROEKER, *J. pr.* [2] **118**, 293). — Nadeln (aus Alkohol). F: 33—34°. Kp_{11}: 218°. Löslich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Thiophosphorsäure-O-m-tolylester-dichlorid $C_7H_7OCl_2SP = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot PSCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phosphorigsäure-m-tolylester-dichlorid mit Schwefel auf 200° unter Feuchtigkeitsausschluß (BROEKER, *J. pr.* [2] **118**, 292). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{12}: 138°. Mischbar mit Äther, Alkohol und Benzol. — Wird durch Wasser und verd. Alkalien langsam zersetzt.

[OSTERTAG]

Substitutionsprodukte des m-Kresols.



ω.ω.ω-Trifluor-3-oxy-toluol, ω.ω.ω-Trifluor-m-kresol, 3-Oxy-benzotrifluorid $C_7H_5OF_3$, s. nebenstehende Formel (E I 187). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz 1-Trifluormethyl-cyclohexanol-(3) und Trifluormethyl-cyclohexan (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **9**, 347; *C.* **1924** I, 418).

2-Chlor-3-oxy-toluol, 2-Chlor-m-kresol C_7H_7OCl, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Behandeln von m-Kresol mit etwas mehr als 1 Mol Chlor in Tetrachlorkohlenstoff (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1425). Beim Kochen von 2-Chlor-3-methoxy-toluol mit Jodwasserstoffsäure (G.). Man chloriert 3-Oxy-toluol-disulfonsäure-(4.6) und entfernt die Sulfogruppen; läßt sich auch aus der entsprechenden Diazo-Verbindung gewinnen (RASCHIG, Priv.-Mitt.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 55—56° (G.), 49° (R.). Kp_{760}: 196° (R.); Kp: ca. 194° (G.). Sehr schwer löslich in Wasser (G.).

2-Chlor-3-methoxy-toluol, Methyl-[2-chlor-3-methyl-phenyl]-äther C_8H_9OCl = $CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-2-amino-toluol nach SANDMEYER (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1425). — Prismen (aus Petroläther). F: 24,2°. Kp: 218,5°.

4-Chlor-3-oxy-toluol, 6-Chlor-m-kresol C_7H_7OCl, s. nebenstehende Formel (E I 187). *B.* Entsteht neben 6-Chlor-3-oxy-toluol beim Chlorieren von m-Kresol mit Sulfurylchlorid; man fraktioniert das Reaktionsgemisch und friert die bei ca. 190° siedenden Vorläufe aus (RASCHIG, Priv.-Mitt.). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Chlor auf m-Kresol in Tetrachlorkohlenstoff (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1424) oder in Sodalösung (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 160; *C.* **1928** II, 767). Aus 4-Chlor-3-amino-toluol durch Diazotieren und Verkochen mit verd. Schwefelsäure (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 2038). — Prismen. Besitzt charakteristischen, von 5-Chlor-o-kresol verschiedenen Geruch (H., M.). F: 45° (H., M.), 46° (R., G.). Kp: 196° (G.). — Geschwindigkeit der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel in Kalilauge: KELBER, *B.* **54**, 2259. Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure 6-Chlor-4-nitroso-m-kresol (Syst. Nr. 671a) (H., M.).

4-Chlor-3-methoxy-toluol, Methyl-[6-chlor-3-methyl-phenyl]-äther C_8H_9OCl = $CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$ (H 381). Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 212,5° (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1425).

4-Chlor-3-acetoxy-toluol, [6-Chlor-3-methyl-phenyl]-acetat $C_9H_9O_2Cl$ = $CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Kp_{11}: 122—123° (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1425).

6-Chlor-3-oxy-toluol, 4-Chlor-m-kresol C_7H_7OCl, s. nebenstehende Formel (H 381; E I 187). *B.* Neben anderen Produkten aus m-Kresol durch Behandeln mit etwas mehr als 1 Mol Chlor in Tetrachlorkohlenstoff (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1425) oder durch Chlorieren in Sodalösung (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 158; *C.* **1928** II, 767). Entsteht neben 4-Chlor-3-oxy-toluol beim Chlorieren von m-Kresol mit Sulfurylchlorid; man fraktioniert das Reaktionsgemisch (RASCHIG, Priv.-Mitt.). — F: 66° (T.; R.), 57° (G.). Kp: 238° (SIDGWICK, TURNER, *Soc.* **121**, 2261), 235° (R.), 234° (G.), 232—234° (T.).

Geschwindigkeit der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel in Kalilauge: KELBER, *B.* **54**, 2259. Gibt beim Erhitzen mit Eisenfeilspänen und Natronlauge auf 200° m-Kresol (RASCHIG, D.R.P. 396454; *C.* **1924** II, 1275; *Frdl.* **14**, 423). Beim Chlorieren mit Chlor oder Sulfurylchlorid erhält man 2.6-Dichlor-3-oxy-toluol und 4.6-Dichlor-3-oxy-toluol (R., Priv.-Mitt.). Liefert mit Schwefeldichlorid in Schwefelkohlenstoff 5.5'-Dichlor-2.2'-dioxy-4.4'-dimethyl-diphenylsulfid und eine bei ca. 160° schmelzende Verbindung, die in alkal. Lösung mit Kaliumferricyanid einen rötlichbraunen Niederschlag gibt (vielleicht 3.3'-Dichlor-6.6'-dioxy-2.2'-dimethyl-diphenylsulfid) (LESSER, GAD, *B.* **56**, 978). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid, Schütteln des Reaktionsprodukts mit Kaliumcarbonat-Lösung, Erwärmen der gebildeten Phosphorsäureester mit alkal. Permanganat-Lösung und darauffolgenden Kochen mit Salzsäure entsteht 6-Chlor-3-oxy-benzoesäure (MINAJEW, RIPPER, *M.* **42**, 76; vgl. M., R., Ж. **54**, 675; *C.* **1924** I, 905). — Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 167. — Verwendung als Desinfektionsmittel in Form eines festen, in Wasser leicht löslichen Gemisches mit Natriumhydroxyd und Benzylsulfanilsäure: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 331583; *C.* **1921** II, 580; *Frdl.* **13**, 776. — Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung von schwach alkal. Lösungen des entstehenden Farbstoffs: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* **48**, 812.

6-Chlor-3-methoxy-toluol, Methyl-[4-chlor-3-methyl-phenyl]-äther C_8H_9OCl = $CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$ (H 382). *B.* Aus 6-Chlor-3-methoxy-2-amino-toluol durch Diazotieren und Behandeln mit alkal. Natriumstannit-Lösung (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1427). — Kp: 213,5° (G., *Soc.* **1926**, 1425).

Bezifferung der von m-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 344.

6-Chlor-3-acetoxy-toluol, [4-Chlor-3-methyl-phenyl]-acetat $C_9H_9O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Flüssigkeit. Kp_{15}: 121° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 84); Kp_{11}: 123° bis 124° (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1425). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 110° bis 120° 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-acetophenon (WITTIG, *B.* **57**, 89; R., SCH.).

6-Chlor-3-propionyloxy-toluol, [4-Chlor-3-methyl-phenyl]-propionat $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_{760}: 250° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 84). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid bei 120° 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-propiophenon.

6-Chlor-3-butyryloxy-toluol, [4-Chlor-3-methyl-phenyl]-butyrat $C_{11}H_{13}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_{760}: 263° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 84). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120° 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-butyrophenon.

2.4-Dichlor-3-oxy-toluol, 2.6-Dichlor-m-kresol $C_7H_6OCl_2$, Formel I. *B.* Man chloriert 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6) und eliminiert die Sulfogruppe (RASCHIG, Priv.-Mitt.). — F: 28,5°.

2.5-Dichlor-3-methoxy-toluol, Methyl-[2.5-dichlor-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-3-methoxy-2-amino-toluol nach SANDMEYER (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1426). — Prismen (aus Petroläther). F: 52°. $Kp_{12,5}$: 119—120°. Besitzt einen angenehmen Geruch.

2.6-Dichlor-3-oxy-toluol, 2.4-Dichlor-m-kresol $C_7H_6OCl_2$, Formel II. *B.* Entsteht neben 4.6-Dichlor-3-oxy-toluol beim Chlorieren von 6-Chlor-3-oxy-toluol mit Chlor oder Sulfurylchlorid (RASCHIG, Priv.-Mitt.). — F: 59°. — Läßt sich zu 2.6-Dichlor-3-oxy-toluol-sulfonsäure-(4) sulfurieren.

I. (CH_3; Cl; OH; Cl) II. (CH_3; Cl; Cl; OH) III. (CH_3; Cl; OH; Cl) IV. (CH_3; Cl; Cl; OH; Cl)

4.6-Dichlor-3-oxy-toluol, 4.6-Dichlor-m-kresol $C_7H_6OCl_2$, Formel III. *B.* Entsteht neben 2.6-Dichlor-3-oxy-toluol beim Chlorieren von 6-Chlor-3-oxy-toluol mit Chlor oder Sulfurylchlorid (RASCHIG, Priv.-Mitt.). — F: 71,5° (R.). Kp: 232° (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1426 Anm.). — Läßt sich nicht sulfurieren und kann dadurch von 2.6-Dichlor-3-oxy-toluol getrennt werden (R.).

4.6-Dichlor-3-methoxy-toluol, Methyl-[4.6-dichlor-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$. Kp: 249° (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1426 Anm.).

Kohlensäure-bis-[3-dichlormethyl-phenylester], Bis-[3-dichlormethyl-phenyl]-carbonat $C_{15}H_{10}O_3Cl_4 = (CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CO$. *B.* Aus Di-m-tolyl-carbonat und der berechneten Menge Chlor bei 170—180° (SHOESMITH, *Soc.* **123**, 2699, 2701). — Wurde nicht rein erhalten. Krystalle (aus Alkohol). — Liefert beim Kochen mit 80%iger Ameisensäure oder einem Gemisch aus 80%iger Ameisensäure und wasserfreier Oxalsäure oder mit Natriumacetat in alkoh. Lösung nicht näher beschriebenes Bis-[3-formyl-phenyl]-carbonat, das beim Kochen mit Natriumdisulfit-Lösung in 3-Oxy-benzaldehyd übergeht.

2.4.6-Trichlor-3-oxy-toluol, 2.4.6-Trichlor-m-kresol $C_7H_5OCl_3$, Formel IV (E I 189). *B.* Durch Einw. von Chlor auf unverdünntes m-Kresol bei 25° (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 223; *C.* **1927** II, 1344). — Nadeln oder Tafeln (aus Petroläther). F: 46°. Kp: 265°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Xylol und Äther, schwer in Benzol, Petroläther und Essigsäure. — Antimonverbindung $(C_7H_4OCl_3)_2Sb \cdot OH + Sb_2O_3$. Rötliches Pulver. — Wismutverbindung $(C_7H_4OCl_3)_2Bi \cdot OH + Bi_2O_3$. Grünes Pulver.

2.4.6-Trichlor-3-methoxy-toluol, Methyl-[2.4.6-trichlor-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_7OCl_3 = CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot O \cdot CH_3$ (E I 189). *B.* Aus dem Natriumsalz des 2.4.6-Trichlor-3-oxy-toluols und Dimethylsulfat (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 224; *C.* **1927** II, 1344). — Nadeln (aus Äther). Riecht aromatisch. F: 46°. Kp: 258°.

2.4.6-Trichlor-3-äthoxy-toluol, Äthyl-[2.4.6-trichlor-3-methyl-phenyl]-äther $C_9H_9OCl_3 = CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2.4.6-Trichlor-3-oxy-toluols und Diäthylsulfat (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 224; *C.* **1927** II, 1344). — Aromatisch riechende Nadeln (aus Äther). F: 35,5°. Kp: 266°.

2.4.6-Trichlor-3-acetoxy-toluol, [2.4.6-Trichlor-3-methyl-phenyl]-acetat $C_9H_7O_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 189). Nadeln (aus Petroläther). F: 35°; Kp: 270° (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 224; *C.* **1927** II, 1344).

Bezifferung der von m-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 344.

Phosphorsäure-bis-[2.4.6-trichlor-3-methyl-phenylester] $C_{14}H_9O_4Cl_6P = (CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot O)_2PO_2H$. *B.* Entsteht neben Phosphorsäure-tris-[2.4.6-trichlor-3-methyl-phenylester] durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf 2.4.6-Trichlor-3-oxy-toluol (Bureš, *Chem. Listy* **21**, 225; *C.* **1927** II, 1344). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94,5°.

Phosphorsäure-tris-[2.4.6-trichlor-3-methyl-phenylester] $C_{21}H_{12}O_4Cl_9P = (CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot O)_3PO$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus Eisessig). F: 230° (Bureš, *Chem. Listy* **21**, 225; *C.* **1927** II, 1344). Fast unlöslich in verd. Alkohol.

2-Brom-3-oxy-toluol, 2-Brom-m-kresol C_7H_7OBr, Formel V. *B.* In geringer Menge aus 2-Amino-3-oxy-toluol nach Sandmeyer (Hodgson, Beard, *Soc.* **127**, 498). — F: 56—57°.

2-Brom-3-methoxy-toluol, Methyl-[2-brom-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9OBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-3-methoxy-toluol nach Sandmeyer (Hodgson, Beard, *Soc.* **127**, 498). — Tafeln. F: 35,5—36,5°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

V. CH_3, Br, OH VI. CH_3, OH, Br VII. CH_3, Br, OH VIII. CH_3, Br, OH

4-Brom-3-oxy-toluol, 6-Brom-m-kresol C_7H_7OBr, Formel VI. *B.* Aus 4-Brom-3-amino-toluol durch Diazotieren und Verkochen mit verd. Schwefelsäure (Hodgson, Moore, *Soc.* **1926**, 2038). — Hat charakteristischen, von 5-Brom-o-kresol verschiedenen Geruch. F: 38°. — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure 6-Brom-4-nitroso-m-kresol (Syst. Nr. 671a).

5-Brom-3-oxy-toluol, 5-Brom-m-kresol C_7H_7OBr, Formel VII (H 382). *B.* Beim Kochen von 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol mit Benzol und Aluminiumchlorid (Kohn, Weissberg, *M.* **45**, 301). Zur Bildung aus 5-Brom-3-amino-toluol nach Nevile, Winther, *B.* **15**, 2991 vgl. Weller, Dissert. [Marburg 1920], zit. bei v. Auwers, Borsche, Weller, *B.* **54**, 1311. — Kp_{28}: 161—162° (v. Au., B., Well.). — Die Lösung in Natronlauge gibt mit Formaldehyd-Lösung 6-Brom-4-oxy-2-methyl-benzylalkohol (K., Wei., *M.* **45**, 302). Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Benzoldiazoniumchlorid in 1%iger Natronlauge 6-Brom-4-oxy-2-methyl-azobenzol und 5-Brom-2.4(oder 4.6)-bis-benzolazo-m-kresol (v. Au., B., Well.).

5-Brom-3-methoxy-toluol, Methyl-[5-brom-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9OBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-m-kresol und Dimethylsulfat in Natronlauge (v. Auwers, Borsche, Weller, *B.* **54**, 1311). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp_{20}: 139—140°. — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid 6-Brom-2-oxy-4-methyl-acetophenon.

5-Brom-3-pikryloxy-toluol, 5-Brom-2'.4'.6'-trinitro-3-methyl-diphenyläther $C_{13}H_8O_7N_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Brom-m-kresol, Pikrylchlorid und Pyridin in Alkohol (Kohn, Weissberg, *M.* **45** 302). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 130°.

6-Brom-3-oxy-toluol, 4-Brom-m-kresol C_7H_7OBr, Formel VIII (E I 190). *B.* Entsteht wahrscheinlich aus m-Kresol und Brom in Sodalösung (Tischtschenko, Ж. **60**, 158; *C.* **1928** II, 767). — Krystalle (aus Ligroin). F: 54—55°. Kp_{16}: 137—143°.

ω-Brom-3-methoxy-toluol, 3-Methoxy-benzylbromid $C_8H_9OBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von 3-Methoxy-benzylalkohol in trocknem Benzol (Lapworth, Shoesmith, *Soc.* **121**, 1397; Stedman, *Soc.* **1927**, 1903). — Reizt stark zu Tränen (La., Sh.). Kp_{26}: 127° (La., Sh.). — Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei 25° 3-Methoxy-toluol und m-Kresol (Sh., *Soc.* **123**, 2829); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 25°: La., Sh., *Soc.* **121**, 1400; bei 101°: Sh., Slater, *Soc.* **1926**, 221. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Alkohol bei 25°: La., Sh., *Soc.* **121**, 1398; bei 60,5°: Sh., Sl.; durch wäßr. Natronlauge bei 20° und 55° und durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 25°: La., Sh., *Soc.* **121**, 1398. — Toxische Wirkung gegenüber Colpidium: Walker, *Biochem. J.* **22**, 299.

4.6-Dibrom-3-oxy-toluol, 4.6-Dibrom-m-kresol $C_7H_6OBr_2$, s. nebenstehende Formel (E I 191). *B.* Aus m-Kresol beim Behandeln mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei —5° (v. Auwers, *A.* **439**, 165). Beim Erhitzen von 4.6-Dibrom-3-methoxy-toluol mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure (Haworth, Lapworth, *Soc.* **123**, 2995). — Nadeln (aus Petroläther). F: 63—64° (v. Au.). — Wird durch rauchende Schwefelsäure in der Wärme unter Bildung von 2.4.6-Tribrom-m-kresol zersetzt (H., L.). Liefert in Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol Chlorsulfonsäure bei —10° Schwefelsäure-mono-[4.6-dibrom-3-methyl-phenylester] (H., L.).

CH_3, Br, OH, Br

Bezifferung der von m-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 344.

4.6-Dibrom-3-methoxy-toluol, Methyl-[4.6-dibrom-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8OBr_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-toluol und Brom in Eisessig unterhalb 10° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2995). Beim Behandeln von 4.6-Dibrom-m-kresol mit Dimethylsulfat in Alkohol (v. AUWERS, *A.* **439**, 166). — Blättchen (aus Methanol). Tafeln (aus Alkohol). F: 75—76° (H., L.), 73—74° (v. AU.). Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln (v. AU.). — Liefert mit rauchender Schwefelsäure bei 70° 2.4.6-Tribrom-m-kresol und andere Produkte (H., L.).

Schwefelsäure-mono-[4.6-dibrom-3-methyl-phenylester], Mono-[4.6-dibrom-3-methyl-phenyl]-sulfat $C_7H_6O_4Br_2S = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von 4.6-Dibrom-m-kresol in Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol Chlorsulfonsäure bei —10° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2995). — Wird durch angesäuertes Wasser rasch hydrolysiert. — Kaliumsalz. Flockiger Niederschlag. Löslich in kaltem Wasser und siedendem Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser.

2.4.6-Tribrom-3-oxy-toluol, 2.4.6-Tribrom-m-kresol $C_7H_5OBr_3$, s. nebenstehende Formel (H 383; E I 191). *B.* Aus m-Kresol beim Eintropfen von Brom (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**. 226; *C.* **1927** II, 1344) und beim Behandeln mit 3 Mol Brom in Eisessig (KOHN, SEGEL, *M.* **46**, 667) oder mit einer wäßr. Lösung von unterbromiger Säure (BILLMAN, RIMBERT, *Bl.* [4] **33**, 1475). Beim Erwärmen von 4.6-Dibrom-m-kresol oder dessen Methyläther mit rauchender Schwefelsäure (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 1995). Beim Verreiben von 2.6.6-Tribrom-p-menthadien-(1.3 oder 1.4)-on-(5 oder 3) mit konz. Schwefelsäure (JOST, RICHTER, *B.* **56**, 122). Beim Behandeln von 3.5-Dibrom-6-oxy-2-methyl-benzoesäure mit Brom in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (v. AUWERS, *A.* **439**, 168). Aus 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(4) und Brom in Äther oder in Wasser (ZEHENTER, BOHUNEK, NOWOTNY, *J. pr.* [2] **121**, 235). Aus 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6) und Brom (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**. 307) in Eisessig, Äther oder Wasser (ZE., BO., NO., *J. pr.* [2] **121**, 234). Beim Eintragen einer Lösung von 2.4.6-Tribrom-toluol-diazoniumsulfat-(3) in ein Gemisch aus Natriumsulfat und Schwefelsäure bei 145—150° (BU., *Chem. Listy* **21**, 262; *C.* **1927** II, 1344). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 82,5—83° (BILLMAN, RIMBERT), 81,6—81,9° (BUREŠ), 81,5—82° (JOST, RICHTER), 81° (DATTA, BHOUMIK). — Wismutsalz. Amorph. Unlöslich in Wasser (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 261; *C.* **1927** II, 1344).

2.4.6-Tribrom-3-methoxy-toluol, Methyl-[2.4.6-tribrom-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_7OBr_3 = CH_3\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-m-kresol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (KOHN, SEGEL, *M.* **46**, 667; BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 227; *C.* **1927** II, 1344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78° (korr.) (K., S.), 67° (B.). Kp_{748}: 308—311° (K., S.); Kp: 285° (B.). — Liefert mit rauchender Salpetersäure 2.4.6-Tribrom-5-nitro-3-methoxy-toluol (K., S., *M.* **46**, 668).

2.4.6-Tribrom-3-äthoxy-toluol, Äthyl-[2.4.6-tribrom-3-methyl-phenyl]-äther $C_9H_9OBr_3 = CH_3\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 383). *B.* Aus der Natriumverbindung des 2.4.6-Tribrom-m-kresols und Diäthylsulfat (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 227; *C.* **1927** II, 1344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 47,5°. Kp: 205°.

2.4.6-Tribrom-3-acetoxy-toluol, [2.4.6-Tribrom-3-methyl-phenyl]-acetat $C_9H_7O_2Br_3 = CH_3\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 383). *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-m-kresol und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 227; *C.* **1927** II, 1344). — Nadeln. F: 68°.

2.4.5 (oder 4.5.6)-Tribrom-3-oxy-toluol, 2.5.6 (oder 4.5.6)-Tribrom-m-kresol $C_7H_5OBr_3$, Formel I oder II. *B.* Neben 2.4.6-Tribrom-m-kresol aus 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(4) und Brom in Wasser (ZEHENTER, BOHUNEK, NOWOTNY, *J. pr.* [2] **121**, 235). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 131° (Zers.). Unlöslich in Methanol.

I. II. III. IV. V.

2.4.5.6-Tetrabrom-3-oxy-toluol, 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol $C_7H_4OBr_4$, Formel III (H 383; E I 191). Zur Bildung aus m-Kresol, Brom und Aluminium vgl. BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 263; *C.* **1927** II, 1344; KOHN, FINK, *M.* **44**, 187; K., WEISSBERG, *M.* **45**, 300. Aus 2.4.6-Tribrom-m-kresol, Brom und Aluminium (B.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 194° (B.), 196° (K., W.). — Liefert beim Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid 5-Brom-m-kresol (K., W.).

Bezifferung der von m-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 344.

Tetrabrom-methylchinitrol aus 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol $C_7H_3O_3NBr_4$ = $CH_3\cdot C<^{CBr(NO_2)\cdot CBr}_{CBr\text{------}CO}>CBr$ (H 384). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1, 6.

2.4.5.6-Tetrabrom-3-methoxy-toluol, Methyl-[2.4.5.6-tetrabrom-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_6OBr_4$ = $CH_3\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 384). *B.* Aus der Natriumverbindung des 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresols und Dimethylsulfat (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 264; *C.* **1927** II, 1344). — F: 145°.

2.4.5.6-Tetrabrom-3-äthoxy-toluol, Äthyl-[2.4.5.6-tetrabrom-3-methyl-phenyl]-äther $C_9H_8OBr_4$ = $CH_3\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresols und Diäthylsulfat (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 264; *C.* **1927** II, 1344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°.

4-Jod-3-oxy-toluol, 6-Jod-m-kresol C_7H_7OI, Formel IV auf S. 358. *B.* Aus 4-Jod-3-amino-toluol durch Diazotieren und Verkochen mit Wasser (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 2038). — Liefert mit Natriumnitrit und Mineralsäuren 4-Jod-6-nitroso-3-oxy-toluol (Syst. Nr. 671a).

[β-Oxy-äthyl]-[4-nitroso-3-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}O_3N$, Formel V auf S. 358. Kondensiert sich mit Phenol in 65%iger Schwefelsäure zu einem braunen Indophenol, das sich in Alkalien mit blauer, beim Ansäuern in Rot übergehender Farbe löst (CASSELLA & Co., D.R.P. 379953; *C.* **1924** I, 1102; *Frdl.* **14**, 768).

2-Nitro-3-oxy-toluol, 2-Nitro-m-kresol $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel (H 385). *B.* Neben anderen Produkten aus m-Kresol beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure und nachfolgenden Destillieren mit überhitztem Wasserdampf (GIBSON, *Soc.* **123**, 1272; HODGSON, BEARD, *Soc.* **127**, 498; KENNER, TURNER, *Soc.* **1928**, 2341) oder bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf die Lösung in Benzol + Gasolin (WIELAND, *B.* **54**, 1780). Zur Bildung aus m-Kresol und rauchender Salpetersäure nach KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN, *B.* **42** [1909], 3098 vgl. GI., *Soc.* **123**, 1269. Beim Erhitzen von 2-Nitro-3-oxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid (RIESZ, PILPEL, *M.* **50**, 338) oder 2-Nitro-3-methoxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2993) mit konz. Salzsäure im Rohr; entsteht aus letztgenannter Verbindung auch beim Erwärmen mit der berechneten Menge 20%iger Natronlauge, Versetzen der Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure und nachfolgender Destillation mit überhitztem Wasserdampf bei 150° (HA., LA.). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther oder Benzol). F: 41° (GIBSON), 39° (HAWORTH, LAPWORTH). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther (GI.). — Insecticide Wirkung: TATTERSFIELD, *J. agric. Sci.* **17** [1927], 192. — Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser (GI., *Soc.* **123**, 1270).

CH3 / ·NO2 / ·OH

2-Nitro-3-methoxy-toluol, Methyl-[2-nitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N$ = $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. Das H 385 beschriebene Präparat von KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN (*B.* **42** [1909], 3099) war unrein (GIBSON, *Soc.* **123**, 1269). — *B.* Zur Bildung durch Methylieren von 2-Nitro-m-kresol mit Dimethylsulfat und Alkali vgl. GI., *Soc.* **123**, 1273; HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2993; HODGSON, BEARD, *Soc.* **127**, 498. Beim Kochen von diazotiertem 2-Nitro-3-methoxy-4-amino-toluol mit Alkohol (ROBINSON, SHINODA, *Soc.* **1926**, 1993). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol) (GI.); farblose Nadeln (aus verd. Alkohol oder Essigsäure) (HA., LA.); Prismen (aus Petroläther) (RO., SH.). Besitzt angenehmen, an Jodoform erinnernden Geruch (GI.). F: 54° (GI.), 50° (RO., SH.), 49° (HA., LA.; HO., BE.). Leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln (GI.). — Beim Behandeln mit der berechneten Menge Chlor bei 160—170° entsteht 6-Chlor-2-nitro-3-methoxy-toluol neben anderen Produkten (GI., *Soc.* **1926**, 1427). Liefert mit Zinn und Salzsäure 3-Methoxy-2-amino-toluol und wenig 5-Chlor-3-methoxy-2-amino-toluol (GI., *Soc.* **1926**, 1426). Bei mehrstündigem Erwärmen mit einer Lösung von Kaliumäthylat und Oxalsäurediäthylester in Äther auf 35—38° erhält man das Kaliumsalz der 2-Nitro-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure (BLAIKIE, PERKIN, *Soc.* **125**, 310).

2-Nitro-3-acetoxy-toluol, [2-Nitro-3-methyl-phenyl]-acetat $C_9H_9O_4N$ = $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-m-kresol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (GIBSON, *Soc.* **123**, 1272). — Nadeln (aus Alkohol). F: 59°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4-Nitro-3-oxy-toluol, 6-Nitro-m-kresol $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel (H 385; E I 191). *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus m-Kresol beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure (GIBSON, *Soc.* **123**, 1276), mit einem Gemisch von Salpetersäure (D: 1,5) und Eisessig bei —8° bis —5° (BLAIKIE, PERKIN, *Soc.* **125**, 307) oder in geringer Menge bei der Nitrosierung mit Natrium-

CH3 / ·OH / NO2

Bezifferung der von m-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 344.

nitrit-Lösung und verd. Schwefelsäure unterhalb 0° (HODGSON, CLAY, *Soc.* **1929**, 2778). Neben anderen Produkten beim Nitrieren von m-Kresotinsäure mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (RINKES, *R.* **45**, 848). Bei mehrstündigem Erhitzen von 6-Nitro-m-kresol-sulfonsäure-(4) mit konz. Salzsäure auf 170° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 1304). — Gelbe Tafeln (aus Benzol) von an 2-Nitro-phenol erinnerndem Geruch (GI., *Soc.* **123**, 1270). F: 56° (GI.). Flüchtig mit Wasserdampf (GI.). — Wird durch alkal. Kaliumferricyanid-Lösung zu 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure oxydiert (HENRY, SHARP, *Soc.* **125**, 1058). Gibt mit Jod bei Gegenwart von Quecksilber(II)-oxyd in Alkohol oder bei Gegenwart von Jodsäure in siedendem verdünntem Alkohol 2.6-Dijod-4-nitro-3-oxy-toluol (HE., SH., *Soc.* **125**, 1057). Isomerisierung von Pinen durch 6-Nitro-m-kresol: KONDAKOW, *Parf. mod.* **19**, 216; *C.* **1927** I, 193. — Insecticide Wirkung: TATTERSFIELD, *J. agric. Sci.* **17** [1927], 192.

Natriumsalz. Hellrote Nadeln. Schwer löslich in Wasser (GIBSON, *Soc.* **123**, 1270). — Magnesiumsalze: $Mg(C_7H_6O_3N)_2$ (bei 120—160°). Hellorange (D. GODDARD, A. E. GODDARD, *Soc.* **119**, 2047). — $Mg(C_7H_6O_3N)_2 + 4H_2O$. Hellorange. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: GO., GO. — Calciumsalze: $Ca(C_7H_6O_3N)_2$ (bei 120—160°). Tiefgelb (GO., GO.). — $Ca(C_7H_6O_3N)_2 + 3H_2O$. Goldgelbe Nadeln, die sich in Essigester und Toluol dunkel färben. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: GO., GO. — Strontiumsalze: $Sr(C_7H_6O_3N)_2$ (bei 120—160°). Dunkelrot (GO., GO.). — $Sr(C_7H_6O_3N)_2 + 4H_2O$. Orangefarbene Tafeln, die in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff rot werden. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: GO., GO. — Bariumsalze: $Ba(C_7H_6O_3N)_2$ (bei 120—160°). Dunkelrot (GO., GO.). — $Ba(C_7H_6O_3N)_2 + H_2O$. Rote Nadeln. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: GO., GO. — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot Tl(C_2H_5)_2$. Hellrote Tafeln. Wird bei 220° dunkel und explodiert bei 228° (A. E. GODDARD, *Soc.* **119**, 1314). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther und Pyridin, schwer in Toluol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther.

4-Nitro-3-methoxy-toluol, Methyl-[6-nitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ (H 385). *B.* Beim Kochen von 3-Fluor-4-nitro-toluol mit methylalkoholischer Kalilauge (SCHIEMANN, *B.* **62**, 1802). Bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf 3.4-Dinitro-toluol auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (KENNER, PARKIN, *Soc.* **117**, 857). Bei mehrstündigem Kochen von 6-Nitro-m-kresol mit Methyljodid und Silberoxyd in trocknem Benzol (BRADY, REYNOLDS, *Soc.* **1928**, 201) oder mit Dimethylsulfat und trocknem Kaliumcarbonat in Xylol (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2987). — Krystalle (aus Methanol oder Petroläther). F: 60—61° (H., L.; SCH.).

4-Nitro-3-äthoxy-toluol, Äthyl-[6-nitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 385). *B.* Beim Kochen von diazotiertem 4-Nitro-6-amino-3-äthoxy-toluol mit Alkohol (BOGERT, CONNITT, *Am. Soc.* **51**, 908). — Nadeln (aus Petroläther). F: 51—51,5°.

4-Nitro-3-phenoxy-toluol, 6-Nitro-3-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Dinitro-toluol mit Kaliumphenolat und Phenol (I. G. Farbenind., D.R.P. 506339; *C.* **1931** I, 1012; *Frdl.* **16**, 408). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 63,5—64,5°.

4-Nitro-3-acetoxy-toluol, [6-Nitro-3-methyl-phenyl]-acetat $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-3-oxy-toluol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (GIBSON, *Soc.* **123**, 1272). — Tafeln (aus Alkohol). F: 48°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

6-Nitro-3-methyl-phenoxyessigsäure $C_9H_9O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-3-oxy-toluol mit Natriumchloracetat in Natronlauge (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1594). — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol.

Methylester $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Methanol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1595). — Blaßgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 69,5°.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1595). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 67°.

Chlorid $C_9H_8O_4NCl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 6-Nitro-3-methyl-phenoxyessigsäure (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1594). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 103,5°.

Amid $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1595). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Schwer löslich in kalten, leicht in warmen Lösungsmitteln. — Wird beim Kochen mit Natronlauge langsam verseift.

Bezifferung der von m-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 344.

5-Nitro-3-oxy-toluol, 5-Nitro-m-kresol $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel (H 385). Zur Bildung aus diazotiertem 5-Nitro-3-amino-toluol nach NEVILE, WINTHER (*B.* 15 [1882], 2986) vgl. HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* 123, 2990. — Blaßgelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 60—61°.

CH_3 / O_2N / OH

5-Nitro-3-methoxy-toluol, Methyl-[5-nitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N$ = $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$ (H 386). Zur Bildung nach BLANKSMA (*R.* 27 [1908], 26) vgl. HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* 123, 2990. — Gelbe Nadeln. F: 70°.

6-Nitro-3-oxy-toluol, 4-Nitro-m-kresol $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel (H 386; E I 191). Zur Bildung aus m-Kresol und Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig vgl. BLAIKIE, PERKIN, *Soc.* 125, 307; LEWICKA, *Roczniki Chem.* 6 [1926], 882. Durch Einw. von Stickstoffdioxyd auf m-Kresol in Benzol + Gasolin, neben anderen Produkten (WIELAND, *B.* 54, 1780). Beim Erhitzen von 4-Nitro-m-kresol-sulfonsäure-(6) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* 125, 1305). — Geruchlose Prismen (aus Wasser). F: 129° (GIBSON, *Soc.* 123. 1270), 128° (B., P.), 127° (H., L.). — Liefert mit Chloralhydrat in konz. Schwefelsäure 6-Nitro-7-methyl-2.4-bis-trichlormethyl-1.3-benzodioxan (s. nebenstehende Formel) (CHATTAWAY, CALVERT, *Soc.* 1928, 1092; *An. Soc. españ.* 26, 86; *C.* 1928 I, 2617). — Insecticide Wirkung: TATTERSFIELD, *J. agric. Sci.* 17 [1927], 192.

CH_3 / O_2N / OH

CCl_3 / O_2N / CH / O / CH_3 / O / $CH\cdot CCl_3$

Natriumsalz. Gelbe Tafeln. Schwer löslich in Wasser (GIBSON, *Soc.* 123, 1270). — Calciumsalze: $Ca(C_7H_6O_3N)_2$ (bei 120—160°). Tiefgelb (D. GODDARD, A. E. GODDARD, *Soc.* 119, 2047). — $Ca(C_7H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Hellgelbe Körner, die in Toluol tiefgelb werden. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (Go., Go.). — Strontiumsalz $Sr(C_7H_6O_3N)_2$. Hellgelbe Körner. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: Go., Go. — Bariumsalze: $Ba(C_7H_6O_3N)_2$ (bei 120—160°). Goldgelb (Go., Go.). — $Ba(C_7H_6O_3N)_2 + 6H_2O$. Hellgelbe Tafeln, die in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Petroläther tiefgelb werden. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: Go., Go. — Bleisalz $Pb(C_7H_6O_3N)_2 + PbO$. Gelbes Krystallpulver (A. E. GODDARD, WARD, *Soc.* 121, 265). — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot Tl(C_2H_5)_2$. Citronengelbe Tafeln. F: 216,5° (Zers.) (A. E. GODDARD, *Soc.* 119, 1314). Leicht löslich in Pyridin, heißem Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und Petroläther.

6-Nitro-3-methoxy-toluol, Methyl-[4-nitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N$ = $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$ (H 386). *B.* Beim Kochen von 5-Fluor-2-nitro-toluol mit methylalkoholischer Kalilauge (SCHIEMANN, *B.* 62, 1802). Beim Erhitzen von 2.5-Dinitro-toluol mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (KENNER, PARKIN, *Soc.* 117, 858). Beim Behandeln von 4-Nitro-m-kresol mit Dimethylsulfat und Alkalilauge (LEWICKA, *Roczniki Chem.* 6, 883; *C.* 1927 I, 3006), mit Dimethylsulfat und Natriummethylat-Lösung (BLAIKIE, PERKIN, *Soc.* 125, 307), mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in siedendem Xylol (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* 123, 2987) oder mit Diazomethan in äther. Lösung (RUGGLI, LEONHARDT, *Helv.* 7, 700). — Nadeln (aus Petroläther oder Alkohol). F: 52° (korr.) bei langsamem Erwärmen (SCH.), 54—55° (HA., LA.), 55° (BL., PE.; LEW.). — Die Lösung in Wasser liefert beim Kochen mit Permanganat 6-Nitro-3-methoxy-benzoesäure (SCH.).

6-Nitro-3-acetoxy-toluol, [4-Nitro-3-methyl-phenyl]-acetat $C_9H_9O_4N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-m-kresol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (GIBSON, *Soc.* 123, 1272). — Nadeln (aus Alkohol). F: 34°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

6-Chlor-2-nitro-3-methoxy-toluol, Methyl-[4-chlor-2-nitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-3-methoxy-toluol mit der berechneten Menge Chlor bei 160—170°, neben anderen Produkten (GIBSON, *Soc.* 1926, 1427). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol, Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 112°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Aceton, Benzol und Chloroform.

CH_3 / Cl / NO_2 / $O\cdot CH_3$

4-Chlor-6-nitro-3-oxy-toluol, 6-Chlor-4-nitro-m-kresol $C_7H_6O_3NCl$, Formel I auf S. 362 (E I 192). *B.* Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten bei mehrstündigem Erhitzen von 4-Chlor-2.5-dinitro-toluol mit methylalkoholischem Ammoniak auf 160° (KENNER, TOD, WITHAM, *Soc.* 127, 2348).

4-Chlor-6-nitro-3-methoxy-toluol, Methyl-[6-chlor-4-nitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8O_3NCl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4.5-Dichlor-2-nitro-toluol mit Natriummethylat-Lösung auf 100° (KENNER, TOD, WITHAM, *Soc.* 127, 2348).

Durch mehrstündiges Erhitzen von 4-Chlor-2.5-dinitro-toluol mit methylalkoholischem Ammoniak auf 160° oder mit Natriummethylat-Lösung auf 100° (K., T., W.). — Blaßgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 121—122°.

2.6-Dichlor-4-nitro-3-oxy-toluol, 2.4-Dichlor-6-nitro-m-kresol $C_7H_5O_3NCl_2$. Formel II. *B.* Durch mehrtägige Einw. von konz. Salpetersäure auf 2.4.6-Trichlor-m-kresol in Eisessig (Bureš, *Chem. Listy* **21**, 224; *C.* **1927** II, 1344). — Gelbe Blättchen (aus Äther). F: 144°.

I. (CH_3; O_2N; OH; Cl) II. (CH_3; Cl; Cl; OH; NO_2) III. (CH_3; O_2N; Cl; OH; Cl) IV. (CH_3; Br; OH; NO_2)

2.4-Dichlor-6-nitro-3-oxy-toluol, 2.6-Dichlor-4-nitro-m-kresol $C_7H_5O_3NCl_2$. Formel III (E I 192). *B.* Beim Eintragen von gepulvertem 2.4.6-Trichlor-m-kresol in überschüssige Salpetersäure (Bureš, *Chem. Listy* **21**, 225; *C.* **1927** II, 1344). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther). F: 128° (Zers.).

E I 192, Z. 24—18 v. u. Die Angaben von Kehrmann *sind zu streichen; zur Konstitution des von ihm verwendeten Ausgangsmaterials vgl. den Artikel 5-Chlor-toluchinon (E I 7, 353).*

6-Brom-4-nitro-3-oxy-toluol, 4-Brom-6-nitro-m-kresol $C_7H_6O_3NBr$, Formel IV (E I 192). Zur Bildung durch Bromieren von 4-Nitro-3-oxy-toluol nach Raiford, Leavell (*Am. Soc.* **36**, 1502) vgl. Raiford, Couture, *Am. Soc.* **44**, 1796.

2.6-Dibrom-4-nitro-3-oxy-toluol, 2.4-Dibrom-6-nitro-m-kresol $C_7H_5O_3NBr_2$. Formel V (H 386; E I 193). *B.* Durch Bromieren von 6-Nitro-m-kresol mit Brom und Quecksilberoxyd in Alkohol (Henry, Sharp, *Soc.* **125**, 1057). Aus 2.4.6-Tribrom-m-kresol und Natriumnitrit in Eisessig bei 15°, neben 2.4-Dibrom-6-nitro-3-oxy-toluol (Bureš, *Chem. Listy* **21**, 263; *C.* **1927** II, 1344). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 2.6-Dibrom-4-nitro-3-oxy-benzoesäure und 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol (H., Sh., *Soc.* **125**, 1057).

2.4-Dibrom-6-nitro-3-oxy-toluol, 2.6-Dibrom-4-nitro-m-kresol $C_7H_5O_3NBr_2$. Formel VI (H 386; E I 193). *B.* Neben 2.6-Dibrom-4-nitro-3-oxy-toluol aus 2.4.6-Tribrom-m-kresol und Natriumnitrit in Eisessig bei 15° (Bureš, *Chem. Listy* **21**, 263; *C.* **1927** II, 1344).

2.4.6-Tribrom-5-nitro-3-oxy-toluol, 2.4.6-Tribrom-5-nitro-m-kresol $C_7H_4O_3NBr_3$. Formel VII (H 386). *B.* Durch Kochen von 2.4.6-Tribrom-5-nitro-3-methoxy-toluol mit Eisessig und rauchender Bromwasserstoffsäure (Kohn, Segel, *M.* **46**, 668). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151—152°.

V. (CH_3; Br; Br; OH; NO_2) VI. (CH_3; O_2N; Br; OH; Br) VII. (CH_3; Br; Br; O_2N; OH; Br) VIII. (CH_3; I; I; OH; NO_2)

2.4.6-Tribrom-5-nitro-3-methoxy-toluol, Methyl-[2.4.6-tribrom-5-nitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_6O_3NBr_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-methoxy-toluol und rauchender Salpetersäure (Kohn, Segel, *M.* **46**, 668). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127° (korr.).

2.6-Dijod-4-nitro-3-oxy-toluol, 2.4-Dijod-6-nitro-m-kresol $C_7H_5O_3NI_2$. Formel VIII. *B.* Aus 6-Nitro-m-kresol durch Einw. von Jod und Quecksilberoxyd in Alkohol oder besser von Jod und Jodsäure in siedendem verdünntem Alkohol (Henry, Sharp, *Soc.* **125**, 1057). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110° (korr.; Zers.). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 2.6-Dijod-4-nitro-3-oxy-benzoesäure.

2.4-Dinitro-3-oxy-toluol, 2.6-Dinitro-m-kresol $C_7H_6O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (H 387; E I 193). *B.* Beim Erhitzen von 2.3.4-Trinitro-toluol mit krystallisiertem Natriumacetat (Brady, Hewetson, Klein, *Soc.* **125**, 2403). Entsteht in geringer Menge aus 2.4-Dinitro-3-amino-toluol durch Diazotieren und Verkochen mit Wasser (Gornall, Robinson, *Soc.* **1926**, 1984). — Krystalle aus verd. Alkohol. F: 100,5° (B., H., K.), 100° (G., R.).

(CH_3; NO_2; OH; NO_2)

2.4-Dinitro-3-methoxy-toluol, Methyl-[2.6-dinitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung einer methylalkoholischen Lösung von 2.3.4-Trinitro-toluol mit Natriummethylat-Lösung (Robinson, West, *Soc.* **1926**, 1986) oder mit methylalkoholischer Kalilauge (Gornall, R., *Soc.* **1926**, 1984; R.,

W.). Durch Methylierung von 2.4-Dinitro-3-oxy-toluol (G., R.). — Blättchen (aus Alkohol); Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 86° (G., R.; R., W.). — Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in Alkohol oder mit Ammoniumsulfid in verd. Alkohol entsteht 2-Nitro-3-methoxy-4-amino-toluol (R., SHINODA, *Soc.* **1926**, 1992). Gibt mit überschüssiger Natronlauge in Methanol eine indigoblaue, allmählich in Rotviolett übergehende Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet (R., W.).

2.6-Dinitro-3-oxy-toluol, 2.4-Dinitro-m-kresol $C_7H_6O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. Die E I 193 unter dieser Formel beschriebene Verbindung von GIBBS, ROBERTSON (*Soc.* **105**, 1889) wird als 4.6-Dinitro-3-oxy-toluol erkannt (SANE, JOSHI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 300; *C.* **1928** II, 1432). — *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 2.6-Dinitro-4-amino-3-oxy-toluol mit konz. Ameisensäure in Gegenwart von Kupferpulver (DREW, *Soc.* **117**, 1618). — Krystalle (aus Benzol). F: 133° (D.). — Ammoniumsalz. Krystalle (D.). — Silbersalz. Graue Krystalle, die beim Erhitzen rasch abbrennen (D.).

CH_3; O_2N; NO_2; OH

2.6-Dinitro-3-methoxy-toluol, Methyl-[2.4-dinitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 2.6-Dinitro-3-oxy-toluols und Methyljodid in Alkohol (DREW, *Soc.* **117**, 1618). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak und Alkohol auf 130° 2.6-Dinitro-3-amino-toluol.

4.6-Dinitro-3-oxy-toluol, 4.6-Dinitro-m-kresol $C_7H_6O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (E I 193). Diese Konstitution kommt der von GIBBS, ROBERTSON (*Soc.* **105**, 1889) als 2.6-Dinitro-3-oxy-toluol beschriebenen Verbindung (E I 193) zu (SANE, JOSHI, *J. indian. chem. Soc.* **5**, 300; *C.* **1928** II, 1432). — *B.* Zur Bildung durch Erhitzen von 5-Chlor-2.4-dinitro-toluol mit Natriumacetat und Acetamid auf 180° nach BORSCHE, *B.* **50**, 1350 vgl. S., J. In geringer Menge beim Erhitzen von 2.4.5-Trinitro-toluol mit krystallisiertem Natriumacetat (BRADY, HEWKTSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 2403). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 73—74° (B., H., K.), 74° (S., J.).

CH_3; O_2N; OH; NO_2

4.6-Dinitro-3-methoxy-toluol, Methyl-[4.6-dinitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. DE CAPELLER, *Helv.* **11**, 426; SEIDE, DUBININ, *Ž. obšč. Chim.* **2**, 455; *C.* **1933** I, 603; TSCHITSCHIBABIN, *Bl.* [5] **4** [1937], 439. — *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten aus 3-Methoxy-1-methyl-4-tert.-butyl-benzol und rauchender Salpetersäure in Eisessig (BARBIER, *Helv.* **11**, 158). — Nadeln. F: 101° (B.; DE C.). Löslich in organischen Lösungsmitteln (B.). — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck auf 100° 4.6-Dinitro-3-amino-toluol (DE C.); reagiert analog mit Hydrazin und Methylamin (KERKHOF, *R.* **48**, 253).

4-Brom-2.6-dinitro-3-oxy-toluol, 6-Brom-2.4-dinitro-m-kresol $C_7H_5O_5N_2Br$, s. nebenstehende Formel. Die E I 194 unter dieser Formel beschriebene Verbindung von GIBBS, ROBERTSON (*Soc.* **105**, 1889), wahrscheinlich auch die H 387 unter dieser Formel beschriebene Verbindung von KEHRMANN, RUST (*A.* **303**, 29) sind als 2-Brom-4.6-dinitro-3-oxy-toluol aufzufassen (SANE, JOSHI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 300; *C.* **1928** II, 1432).

CH_3; O_2N; NO_2; OH; Br

5-Brom-2.6-dinitro-3-äthoxy-toluol, Äthyl-[5-brom-2.4-dinitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_9H_9O_5N_2Br = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2.6-dinitro-toluol und Natriumäthylat in Benzol + Alkohol (BORSCHE, TRAUTNER, *A.* **447**, 18). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 133°.

2-Brom-4.6-dinitro-3-oxy-toluol, 2-Brom-4.6-dinitro-m-kresol $C_7H_5O_5N_2Br$, s. nebenstehende Formel (E I 194). Diese Konstitution kommt dem E I 194 beschriebenen 4-Brom-2.6-dinitro-3-oxy-toluol von GIBBS, ROBERTSON (*Soc.* **105**, 1889) sowie wahrscheinlich dem H 387 beschriebenen 4-Brom-2.6-dinitro-3-oxy-toluol von KEHRMANN, RUST (*A.* **303**, 29) zu (SANE, JOSHI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 300; *C.* **1928** II, 1432). — *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-m-kresol und konz. Salpetersäure in Alkohol (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 263; *C.* **1927** II, 1344). Aus 4.6-Dinitro-m-kresol und Brom in Eisessig (S., J.). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig), gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116° (S., J.), 104,5° (B.)[1]. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (S., J.). — Beim Erwärmen mit p-Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin entsteht 5-Chlor-6-brom-2.4-dinitro-toluol (S., J.).

CH_3; O_2N; Br; OH; NO_2

2.4.6-Trinitro-3-oxy-toluol, 2.4.6-Trinitro-m-kresol, 3-Methyl-pikrinsäure $C_7H_5O_7N_3$, s. nebenstehende Formel (H 387; E I 194). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Toluol mit Salpetersäure, in der Quecksilber gelöst ist (DAVIS, Mitarb., *Am. Soc.* **43**, 600; BLECHTA, PÁTEK, *Z. Schieß-Sprengstoffw.* **22**, 315; *C.* **1928** I, 780). Durch Eindampfen des

CH_3; O_2N; NO_2; OH; NO_2

[1]) Im Original Druckfehler.

Natriumsalzes der m-Kresol-disulfonsäure-(4.6) mit 2n-Salpetersäure (RIESZ, PILPEL, *M.* **50**. 337). Durch Einw. nitroser Gase auf 5-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) in Wasser (DATTA, VARMA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 323; *C.* **1928** I, 491).

Blaßgelbes krystallines Pulver (nach Trocknen bei 50°). F: 106,5° (DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **38**, 66; *C.* **1929** II, 1790), 107—108° (GOLDSCHMIDT, MARUM, THOMAS, *Ph. Ch.* **129**, 224), 108° (QVIST, *Fr.* **65**, 305). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 771,0 kcal/Mol (BADOCHE in *Landolt-Börnst.* E III, 2914). — 0,2 g lösen sich in 100 cm^3 Wasser bei 15° (Q., *Fr.* **65**, 299). Löslichkeit von 2.4.6-Trinitro-m-kresol in verschiedenen Lösungsmitteln (g Substanz in 100 g Lösungsmittel) nach DESVERGNES s. in der nachfolgenden Tabelle. Löslichkeit in wäßr. Pikrinsäure-Lösungen bei 15°: QVIST, *Fr.* **65**, 298. Thermische Analyse der binären Systeme mit 1.3-Dinitro-benzol (Eutektikum bei 55,4° und

Lösungsmittel	g (t°)	Lösungsmittel	g (t°)
Chloroform	3,57 (17)	Absol. Äthylalkohol	6,17 (17)
	15,67 (50)		18,53 (50)
Tetrachlorkohlenstoff	0,17 (17)	Diäthyläther	4,42 (17)
	1,08 (50)		6,81 (34)
Benzol	13,50 (17)	Aceton	94,81 (17)
	56,10 (50)		197,43 (50)
Toluol	14,40 (17)	Essigsäureäthylester	37,27 (17)
	47,50 (50)		76,52 (50)
Methylalkohol	11,77 (17)	Schwefelkohlenstoff	0,08 (17)
	43,15 (50)		0,34 (36)
96%iger Äthylalkohol	5,54 (17)	Pyridin	11,61 (17)
	18,05 (50)		25,15 (50)

(DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **38**, 66; *C.* **1929** II, 1790.)

55,2 Gew.-% 2.4.6-Trinitro-m-kresol), mit 2.4.6-Trinitro-toluol (Eutektikum bei 41,3° und 57,7 Gew.-% 2.4.6-Trinitro-m-kresol), mit Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Reten (s. bei den additionellen Verbindungen, S. 365), mit Pikrinsäure (Eutektikum bei 52,5° und 64.4 Gew.-% 2.4.6-Trinitro-m-kresol): JEFREMOW, TICHOMIROWA, Ж. **59**, 373; *C.* **1928** I, 188; mit Tetryl (Methylpikrylnitramin): J., T., *Izv. Inst. fiz. chim. Anal.* **3**, 292; Ж. **59**, 381; *C.* **1927** I, 2628; **1928** I, 188. — Elektrische Leitfähigkeit in Wasser, absolutem und wasserhaltigem Methanol: GOLDSCHMIDT, MARUM, THOMAS, *Ph. Ch.* **129**, 227; in absolutem und in wasserhaltigem Alkohol: G., MA., TH., *Ph. Ch.* **132**, 259. Katalytische Wirkung auf die Veresterung von Ameisensäure in Methanol: G., MELBYE, *Ph. Ch.* [A] **143**, 144; in Alkohol: G., HAARLAND, ME., *Ph. Ch.* [A] **143**, 281; auf die Veresterung von Essigsäure und Phenylessigsäure in absolutem und in wasserhaltigem Methanol: G., MA., TH., *Ph. Ch.* **129**, 220; von Essigsäure, Buttersäure, Isovaleriansäure und Phenylessigsäure in Alkohol: G., MA., TH., *Ph. Ch.* **132**, 263. Isomerisierender Einfluß auf α-Pinen: KONDAKOW, *Parf. mod.* **19**, 215, 217; *C.* **1927** I, 193.

Schlag- und Stoßempfindlichkeit (Sensibilität): ROBERTSON, *Soc.* **119**, 18; TAMMANN, KRÖGER, *Z. anorg. Ch.* **169**, 30. Beginnt bei etwa 180° sich zu zersetzen (T., K., *Z. anorg. Ch.* **169**, 25). Stabilität (gemessen durch die Geschwindigkeit der Zersetzung bei 140° im Vakuum): R., *Soc.* **119**, 13. Verpufft unter Entflammung (T., K., *Z. anorg. Ch.* **169**, 17). Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Erhitzungsgeschwindigkeit und der Menge des angewandten 2.4.6-Trinitro-m-kresols: T., K. Gibt mit Pyridin eine Verbindung $C_7H_5O_7N_3 + C_5H_5N$ (DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **38**, 67; *C.* **1929** II, 1790). — Bei der Einw. von Kreatinin in alkal. Lösung entsteht eine orangerote Färbung, die bei Zusatz von Säure in Rot übergeht und mit einem Überschuß an Säure verschwindet (ANSLOW, KING, *Soc.* **1929**. 1213; vgl. GREENWALD, *Am. Soc.* **47**, 1448). — Insecticide Wirkung: TATTERSFIELD, *J. agric. Sci.* **17** [1927], 192; TA., GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884. Schädigende Wirkung beim Aufstäuben auf Pflanzen: MOORE, CAMPBELL, *J. agric. Res.* **28** [1924], 402. — Über die Verwendung als Sprengstoff vgl. A. STETTBACHER, Die Schieß- und Sprengstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1933], S. 287.

Reinheitsprüfung von 2.4.6-Trinitro-m-kresol: H. KAST, L. METZ, Chemische Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1931], S. 426; PH. NAOÚM in BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. III [Leizpig 1932], S. 1234. Bestimmung durch Fällung mit Nitron: GREENWALD, *Am. Soc.* **47**, 1448. Gravimetrische Bestimmung neben Pikrinsäure: DESVERGNES, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **7**. 65; *C.* **1925** I. 2715. Bestimmung im Gemisch mit Pikrinsäure auf Grund der Löslichkeit in Wasser: QVIST, *Fr.* **65**. 301; auf Grund der Erstarrungskurve: Q., *Fr.* **65**, 296. Bestimmung in

Gemischen mit Nitroxylenolen und xylenolreichen Nitrokresolen als Verbindung mit Naphthalin: Q., *Fr.* **65**, 303. 2.4.6-Trinitro-m-kresol kann zum mikroanalytischen Nachweis von K˙ und NH_4˙ dienen (ROSENTHALER, *Mikroch.* **2**, 30; *C.* **1924** II, 1247).

Verbindung mit Naphthalin $C_7H_5O_7N_3+C_{10}H_8$. Schwer löslich in Alkohol (QVIST, *Fr.* **65**, 303). — Verbindung mit Acenaphthen $C_7H_5O_7N_3+C_{12}H_{10}$. Orangerote Krystalle (JEFREMOW, TICHOMIROWA, Ж. **59**, 377; *C.* **1928** I, 188); gelbe Krystalle (aus Alkohol) (DATTA, MISRA, BARDHAN, *Am. Soc.* **45**, 2432). F: 117,9° (J., T.), 120° (D., M., B.). Explodiert bei 451° (D., M., B.). Thermische Analyse der binären Systeme mit Acenaphthen und 2.4.6-Trinitro-m-kresol (Eutektika bei 88,2° und 90,9 Gew.-% 2.4.6-Trinitro-m-kresol sowie bei 84,8° und 20,2% 2.4.6-Trinitro-m-kresol): J., T. — Verbindung mit Fluoren $C_7H_5O_7N_3+C_{13}H_{10}$. Graue Krystalle (J., T.); tiefgelbe Nadeln (aus Benzol) (D., M., B.). F: 107,2° (J., T.), 109° (D., M., B.). Zersetzt sich bei etwa 150°, mitunter explosionsartig (J., T.); explodiert bei 421° (D., M., B.). Thermische Analyse der binären Systeme mit Fluoren und 2.4.6-Trinitro-m-kresol (Eutektika bei 85,4° und 86,2% 2.4.6-Trinitro-m-kresol sowie bei 90,5° und 32,6% 2.4.6-Trinitro-m-kresol): J., T. — Verbindung mit Phenanthren $C_7H_5O_7N_3+C_{14}H_{10}$. Dunkelrote Krystalle. F: 113,1° (J., T.). Thermische Analyse der binären Systeme mit Phenanthren und 2.4.6-Trinitro-m-kresol (Eutektika bei 85,6° und 86,5% 2.4.6-Trinitro-m-kresol sowie bei 84,2° und 22,5% 2.4.6-Trinitro-m-kresol): J., T. — Verbindung mit Reten $C_7H_5O_7N_3+C_{18}H_{18}$. Grau-lilafarbene Krystalle. F: 118,3° (J., T.). Thermische Analyse der binären Systeme mit Reten und 2.4.6-Trinitro-m-kresol (Eutektika bei 89,5° und 93,3% 2.4.6-Trinitro-m-kresol sowie bei 73,5° und 11,4% 2.4.6-Trinitro-m-kresol: J., T.

Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser, Methanol und Alkohol bei 25°: THOMAS, MARUM, *Ph. Ch.* [A] **143**, 198; in Methanol: GOLDSCHMIDT, MA., *Ph. Ch.* **129**, 225; in absolutem und wasserhaltigem Alkohol: GO., MA., TH., *Ph. Ch.* **132**, 257. — Thallium(I)-salz $TlC_7H_4O_7N_3$. Dunkelgelbe Nadeln, die beim Erhitzen verpuffen (LECHER, *A.* **455**, 154). — Salz des Hexamethyl-guanidiniumhydroxyds $CH_3\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot N(CH_3)_2:C[N(CH_3)_2]_2$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 100—102° (korr.). Liefert mit 2.4.6-Trinitro-m-kresol eine nicht näher beschriebene Molekülverbindung (LE., *A.* **455**, 154). — Salz des 2-Dimethylamino-2-methyl-pentans $C_7H_5O_7N_3+C_8H_{19}N$. Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 174° (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 72). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure in der Wärme, schwer in der Kälte. — Salz des Allylamins $C_7H_5O_7N_3+3C_3H_7N$. Gelb (aus Alkohol + Benzol). F: 165°; explodiert bei 265° (DATTA, MISRA, BARDHAN, *Am. Soc.* **45**, 2432). — Salz des Galegins $C_7H_5O_7N_3+C_6H_{13}N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 160,5—161,5° (SPÄTH, SPITZY, *B.* **58**, 2279). — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $CH_3\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot Tl(C_2H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Sintert bei 203° und zersetzt sich bei 214° (GODDARD, *Soc.* **123**, 1167).

2.4.6-Trinitro-3-methoxy-toluol, Methyl-[2.4.6-trinitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_8H_7O_7N_3 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$ (H 388; E I 195). *B.* Aus 3-Methoxy-1-methyl-4-tert.-butyl-benzol (zur Konstitution vgl. SEIDE, DUBININ, *Ž. obšč. Chim.* **2**, 455; *C.* **1933** I, 603; TSCHITSCHIBABIN, *Bl.* [5] **4** [1937], 439) und rauchender Salpetersäure in Eisessig, neben anderen Produkten (BARBIER, *Helv.* **11**, 158; vgl. BAUR, *B.* **27** [1894], 1617). — Blättchen. F: 92° (BARB.). Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (BARB.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung 2.4.6-Trinitro-3-hydroxylamino-toluol (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 689). Beim Behandeln mit Pyridin in Alkohol auf dem Wasserbad entsteht die Verbindung $C_5H_5N+C_8H_7O_7N_3$; reagiert analog mit Chinolin (GIUA, GIUA, *G.* **51** I, 317).

2.4.6-Trinitro-3-bornyloxy-toluol, Bornyl-[2.4.6-trinitro-3-methyl-phenyl]-äther $C_{17}H_{21}O_7N_3 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. Über ein aus 2.4.6-Trinitro-m-kresol und Pinen erhaltenes Produkt, dem diese Konstitution zugeschrieben wird, vgl. KONDAKOW, *Parf. mod.* **19**, 217; *C.* **1927** I, 193.

Schwefelanalogon des m-Kresols und seine Derivate.

3-Mercapto-toluol, Thio-m-kresol, 3-Tolylmercaptan $C_7H_8S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SH$ (H 388). *B.* Durch Reduktion von ω.ω-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure bei 0° (BOGERT, MANDELBAUM, *Am. Soc.* **45**, 3053). Beim Behandeln von 4.4'-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(2.2')-dichlorid mit Zinkstaub und Salzsäure (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1147). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit von äußerst unangenehmem Geruch. Kp: 195° (Bo., M.).

[β-Brom-äthyl]-m-tolyl-sulfid $C_9H_{11}BrS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Thio-m-kresols und überschüssigem Äthylenbromid in siedendem Alkohol (BAYER & Co., D.R.P. 406151; *C.* **1925** I, 1533; *Frdl.* **14**, 1284). — Kp_7: 148—151°.

Bezifferung der von m-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 344.

Di-m-tolylsulfid, 3.3'-Dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2S$ (H 388). *B.* Aus Thio-m-kresol-natrium und 3-Jod-toluol in Gegenwart von wenig Kupferpulver bei 235—240° (BOGERT, MANDELBAUM, *Am. Soc.* **45**, 3053). Aus 6.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylsulfid durch Diazotieren und Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Kupferpulver (B., M., *Am. Soc.* **45**, 3052) oder durch Einw. von Äthylnitrit in Alkohol (SHUKLA, *J. indian Inst. Sci.* [A] **10**, 40; *C.* **1927** II, 2748). — Gelbliches Öl. Kp_{15}: 175° (SH.); Kp: ca. 290° (B., M.).

Di-m-tolylsulfon, 3.3'-Dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{14}O_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Durch Oxydation von Di-m-tolylsulfid mit Permanganat in siedender 40%iger Essigsäure (BOGERT, MANDELBAUM, *Am. Soc.* **45**, 3053). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94°.

m-Tolylmercaptoessigsäure, S-m-Tolyl-thioglykolsäure $C_9H_{10}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Thio-m-kresol und Chloressigsäure in Natronlauge (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 300). — Nadeln (aus Wasser). F: 103—104°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $2{,}7 \times 10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit).

[β-Diäthylamino-äthyl]-m-tolyl-sulfid, β-m-Tolylmercapto-triäthylamin, 2-m-Tolylmercapto-1-diäthylamino-äthan $C_{13}H_{21}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Thio-m-kresols und Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin in Alkohol (BAYER & Co., D.R.P. 406151; *C.* **1925** I, 1533; *Frdl.* **14**, 1284). Aus [β-Brom-äthyl]-m-tolyl-sulfid und Diäthylamin bei 80—90° (B. & Co.). — Gelbes Öl. Kp_{10}: 161—162°. — Hydrochlorid. Blättchen. F: 108°.

6.6'-Dichlor-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{12}O_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verkochen von diazotiertem 6.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylsulfid in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Kupferpulver und folgenden Oxydieren mit Salpeterschwefelsäure (BOGERT, SMIDTH, *Am. Soc.* **50**, 434). — Hellbraun, amorph. Zersetzt sich langsam oberhalb 95°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in Benzol, fast unlöslich in Alkohol.

[Formel: CH_3, CH_3; $\cdot SO_2 \cdot$; Cl, Cl]

[5-Chlor-3-methyl-phenylmercapto]-essigsäure, S-[5-Chlor-3-methyl-phenyl]-thioglykolsäure $C_9H_9O_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotierter S-[5-Chlor-2-amino-3-methyl-phenyl]-thioglykolsäure mit Kupferpulver und alkoholischer Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 360425; *C.* **1923** II, 407; *Frdl.* **14**, 931).

[Formel: CH_3; Cl·; $\cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$]

[4.6-Dichlor-3-methyl-phenylmercapto]-essigsäure, S-[4.6-Dichlor-3-methyl-phenyl]-thioglykolsäure $C_9H_8O_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formel (E I 195). *B.* Bei Zugabe von diazotierter [6-Chlor-4-amino-3-methyl-phenylmercapto]-essigsäure zu Kupfer(I)-chlorid-Lösung bei 80° (I. G. Farbenind., D.R.P. 495879; *C.* **1930** II, 1135; *Frdl.* **16**, 449). — F: 112°.

[Formel: CH_3; Cl·; $\cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; Cl]

6-Brom-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{13}O_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verkochen von diazotiertem 6.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylsulfid mit Kaliumbromid in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Kupferpulver und folgenden Oxydieren mit Salpeterschwefelsäure (BOGERT, SMIDTH, *Am. Soc.* **50**, 434). — Bräunlich, amorph. Zersetzt sich langsam bei ca. 69—72°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Alkohol.

[Formel: CH_3, CH_3; $\cdot SO_2 \cdot$; Br]

α-[5-Brom-3-methyl-phenylmercapto]-propionsäure, S-[5-Brom-3-methyl-phenyl]-thiomilchsäure $C_{10}H_{11}O_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von nicht näher beschriebenem 5-Brom-3-mercapto-toluol mit α-Brom-propionsäure in Natronlauge (v. AUWERS, THIES, *B.* **53**, 2297). — Krystalle (aus Benzin). F: 78—79°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Das mit Thionylchlorid erhaltene, nicht näher beschriebene Chlorid gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 6-Brom-3-oxy-2.4-dimethyl-thionaphthen.

[Formel: CH_3; Br·; $\cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$]

6.6'-Dijod-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{12}O_2I_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 6.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylsulfid durch Einw. von Kaliumjodid in salzsaurer Lösung und folgende Oxydation mit Salpeterschwefelsäure (BOGERT, SMIDTH, *Am. Soc.* **50**, 434). — Hellbraun, amorph. Zersetzt sich allmählich bei ca. 82°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff.

[Formel: CH_3, CH_3; $\cdot SO_2 \cdot$; I, I]

6.6'-Dijod-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{12}I_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Jod-toluol-sulfinsäure-(3) mit Jodwasserstoff bei Gegenwart von schwefliger Säure in warmem Alkohol (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1144). — Krystalle (aus Aceton). F: 104—105°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 180° 2.6-Dimethyl-thianthren (Syst. Nr. 2676) (B., S., *Soc.* **1928**, 1149).

2-Nitro-3-rhodan-toluol, 2-Nitro-3-methyl-phenylrhodanid $C_8H_6O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 2-Nitro-3-amino-toluol mit Kaliumrhodanid in Wasser bei Gegenwart von Kobaltchlorid (BOGERT, ALLEN, *Am. Soc.* **49**, 1318). — Hellgelbe Nadeln. F: 86° (korr.). — Gibt beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge in sehr geringer Menge gelbe Nadeln (F: 159° [korr.]).

2.6.2'.6'-Tetranitro-3.3'-dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{10}O_8N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2.3.4-Trinitro-toluol und Thiosemicarbazid in siedendem Alkohol, neben anderen Produkten (GIUA, PETRONIO, *G.* **55**, 671). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 222°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Die Lösungen in Alkohol oder Aceton geben mit Alkalien in der Wärme grünliche Färbungen.

4.6-Dinitro-3-methyl-diphenylsulfid $C_{13}H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.5-Trinitro-toluol und Thiophenol in Alkohol (GIUA, RUGGERI, *G.* **53**. 295). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 142—143°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung gibt mit Alkalien Dunkelrotfärbung. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) 4.6.4'-Trinitro-3-methyl-diphenylsulfoxyd.

4.6.4'-Trinitro-3-methyl-diphenylsulfoxyd $C_{13}H_9O_7N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 4.6-Dinitro-3-methyl-diphenylsulfid (GIUA, RUGGERI, *G.* **53**, 295). — Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 203—204°. Löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

4.6-Dinitro-3-methyl-diphenylsulfon $C_{13}H_{10}O_6N_2S = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-3-methyl-diphenylsulfid durch Einw. von Chromtrioxyd in Eisessig bei 65—70° (GIUA, RUGGERI, *G.* **53**, 295). — Blättchen (aus Alkohol). F: 164—165°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Benzol, sehr schwer löslich in Wasser.

4.6.4'.6'-Tetranitro-3.3'-dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{10}O_8N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten aus 2.4.5-Trinitro-toluol und Thioharnstoff oder Allylthioharnstoff in siedendem Alkohol (GIUA, RUGGERI, *G.* **53**, 294). — Hellgelbe Prismen (aus Xylol). F: 189—190°. Löslich in heißem Alkohol, Aceton und Xylol, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung gibt mit Alkalien eine rotbraune Färbung.

4.6.4'.6'-Tetranitro-3.3'-dimethyl-diphenylsulfoxyd $C_{14}H_{10}O_9N_4S = [CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2]_2SO$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 4.6.4'.6'-Tetranitro-3.3'-dimethyl-diphenylsulfid (GIUA, RUGGERI, *G.* **53**, 294). — Prismen (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 260°. Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

4.6.4'.6'-Tetranitro-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{10}O_8N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten aus 2.4.5-Trinitro-toluol und Thioharnstoff (GIUA, RUGGERI, *G.* **53**, 294) oder Thiosemicarbazid in siedendem Alkohol (G., PETRONIO, *G.* **55**, 673). — Gelbe Blättchen (aus Xylol). F: 263—265° (G., R.), 265° (G., P.). Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Xylol (G., R.). — Liefert bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure 4.6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(3) und eine bei 120—135° schmelzende gelbliche Masse (G., R.).

Derivate der Selen- und Telluranalogen des m-Kresols.

Di-m-tolylselenid, 3.3'-Dimethyl-diphenylselenid $C_{14}H_{14}Se = (CH_3\cdot C_6H_4)_2Se$. *Darst.* Man behandelt diazotiertes m-Toluidin mit Kaliumselenid-Lösung (LEICESTER, *Org. Synth.* **18** [1938], 28).

Diphenyl-m-tolyl-telluroniumhydroxyd $C_{19}H_{18}OTe = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Te(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Umsetzung von 1 Mol Di-m-tolyltelluriddichlorid (E I 6, 196) in Toluol mit 3 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther und aufeinanderfolgende Behandlung des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure und mit Kaliumjodid-Lösung (LEDERER, *B.* **53**. 1435, 1438). — Bromid $C_{19}H_{17}Te \cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{19}H_{17}Te \cdot I$. Nadeln (aus Wasser), F: 190—191°; Krystalle (aus Alkohol), F: 202°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{17}Te \cdot I + HgI_2$. Krystalle (aus Alkohol), F: 134—135°; Nadeln (aus Eisessig), F: 132—133°. — Pikrat $C_{19}H_{17}Te \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Prismen (aus Alkohol), F: 105—106°. Leicht löslich in heißem Alkohol. [BEHRLE]

3. ***4-Oxy-toluol, p-Kresol*** C_7H_8O, s. nebenstehende Formel (H 389; E I 196). Die angegebene Stellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch für die von p-Kresol abgeleiteten Namen verwendet.

(Formel: Benzolring mit CH_3 (4') in Stellung 4 und OH in Stellung 1; Ringstellungen 2, 3, 5, 6)

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Findet sich überwiegend in veresterter Form im menschlichen Blut bei echter Urämie und bei Niereninsuffizienz (BECHER, TÄGLICH, *Zbl. inn. Med.* **46**, 356, 378; *C.* **1925** II, 79, 477; vgl. B., *Dtsch. Arch. klin. Med.* **145** [1924], 333; *Münch. med. Wschr.* **71** [1924], 1611, 1677). In japanischem Petroleum (TANAKA, KOBAYASHI, *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 595; *J. Fac. Eng. Tokyo Univ.* **17**, 129; *C.* **1928** I, 1344). Zum Vorkommen im Steinkohlen-Urteer vgl. noch MORGAN, SOULE, *Chem. met. Eng.* **26**, 927; *C.* **1922** IV, 853; SCHÜTZ, BUSCHMANN, WISSEBACH, *B.* **56**, 1970. p-Kresol-Gehalt von Teerphenol-Fraktionen: BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1064. Im Braunkohlen-Generatorteer (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 155, 156; FREJKA, HAUK, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 292; *C.* **1928** I, 1121). Im Torfgasteer (BÖRNSTEIN, KARTZOW, *Z. ang. Ch.* **37**, 303).

B. Beim Wachstum von Bacillus cresologenes auf verschiedenen Nährböden (RHEIN, *C. r. Soc. Biol.* **87**, 575; *C.* **1922** III, 1356). Bei der Spaltung von p-Tolylschwefelsäure durch Takadiastase (NEUBERG, LINHARDT, *Bio. Z.* **142**, 192). Durch Hydrierung von 3-Brom-4-oxy-toluol in Gegenwart von Nickel in 25%iger Natronlauge bei 150° und 10 Atm. Druck (Rheinische Kampfer-Fabr., D.R.P. 432802; *C.* **1926** II, 1693; *Frdl.* **15**, 235). Beim Kochen von 2.3.5-Tribrom-4-oxy-toluol mit Aluminiumchlorid und Benzol (KOHN, WIESEN, *M.* **45**, 256). Durch elektrolytische Reduktion von 4-Oxy-benzaldehyd an Zinkamalgam-Kathoden in wäßriger oder (mit geringerer Ausbeute) in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (SHIMA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **12**, 78; *C.* **1929** I, 2978). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Sauerstoff auf p-Tolylmagnesiumbromid (GILMAN, WOOD, *Am. Soc.* **48**. 807, 810).

Gewinnung aus Braunkohlengeneratorteer-Kreosot durch Destillation über Aluminiumspäne bei 560—580°: Braunkohlenprodukte A. G., D.R.P. 444971; *C.* **1927** II, 741; *Frdl.* **15**, 256. Zur Trennung von Phenol, o- und m-Kresol und Xylenolen über die Aryloxyessigsäuren und über die Sulfonsäuren vgl. BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1044, 1045, 1062; zur Trennung über die Sulfonsäuren vgl. ferner CAMPBELL, *J. ind. Eng. Chem.* **14**, 732, 736; *C.* **1922** IV, 939. Das Natriumsalz der 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) wird durch Wasser bei 133—136° gespalten (B., *Z. ang. Ch.* **41**, 1046). Technische Darstellung durch Schmelzen von p-Toluolsulfonsäure mit Kaliumhydroxyd: LEWINSOHN, *Perfum. essent. Oil Rec.* **14** [1923], 398.

Darstellung von reinem p-Kresol durch Diazotieren von p-Toluidin und nachfolgende Wasserdampfdestillation: KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1857. Zur Entfernung von Phenol und o- und m-Kresol aus technischem p-Kresol führt man diese Beimengungen durch Behandlung mit 2.6-Dichlor-chinon-chlorimid-(1) in alkal. Lösung in Indophenole über und isoliert das unverändert bleibende p-Kresol durch Wasserdampfdestillation (GIBBS, *Am. Soc.* **49**, 839). Reinigung über p-Kresoxyessigsäure: SAVARD, *A. ch.* [10] **11**, 291.

Physikalische Eigenschaften.

F: 36,5° (KLINGSTEDT, *Acta Acad. Abo.* **3** [1924], Nr. 5, S. 65). E: 34,55 ± 0,02° (KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1857), 33,6° (SCHOORL, *R.* **48**, 935). Kp_{760}: 202,5° (KE., B., *Am. Soc.* **43**, 1857 Anm. 14), 202,31—202,33° (korr.) (GIBBS, *Am. Soc.* **49**, 842), 201,7° (LECAT, *R.* **46**, 244; *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 112); Kp_{734}: 198—199° (KL., *Acta Acad. Abo.* **3**, Nr. 5, S. 65). Flüchtigkeit bei 18—20°: REMY, *Z. Hyg. Inf.-Kr.* **109** [1928/29], 474. Kritischer Druck: 50,8 Atm. (HERZ, NEUKIRCH, *Ph. Ch.* **104**, 444). D_4^{20} (unterkühlt): 1,0341 (SCH., *R.* **48**, 935); D_4^{25}: 1,0295 (KE., B., *Am. Soc.* **43**, 1860); D_4^{40}: 1,004 (KERR, *Phil. Mag.* [7] **3**, 332; *C.* **1927** II, 388). Temperaturabhängigkeit der Dichte: SCHOORL. Viscosität bei 25°: 0,1474 g/cmsec (KE., B., *Am. Soc.* **43**, 1857). Oberflächenspannung bei

14° (unterkühlt): 39,2 dyn/cm (SCHOORL); bei 18° (unterkühlt): 33,5 dyn/cm (WEISSENBERGER, PIATTI, *M.* 45, 204).

n_D^{40}: (unterkühlt) 1,5395 (SCHOORL, *R.* 48, 935). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes: SAVARD, *C. r.* 188, 782; *A. ch.* [10] 11, 293, 295, 299, 305; von Lösungen in Hexan: KLINGSTEDT, *C. r.* 176, 675; *Acta Acad. Abo.* 3 [1924], Nr. 5, S. 30, 76, Tabelle XI, XII; in Alkohol: KEPIANKA, MARCHLEWSKI, *Bl.* [4] 39, 1375; *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 81. Fluorescenzspektrum des Dampfes bei Ultraviolett-Bestrahlung: MARSH, *Soc.* 125, 419, 420. Fluorescenz bzw. Luminescenz bei Bestrahlung von festem p-Kresol mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2003; mit Kathodenstrahlen: MARSH, *Soc.* 1927, 126. Tesla-Luminescenzspektrum des Dampfes: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* 1929, 2402. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem p-Kresol: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* 2, 496; *C.* 1928 II, 2098. Dielektr.-Konst. bei 58°: 9,91 ($\lambda = 95$ m) (KERR, *Phil. Mag.* [7] 3, 332; *C.* 1927 II, 388). Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 1,64 (verd. Lösung; Benzol) (WILLIAMS, *Phys. Z.* 29 [1928], 684). Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* 43, 1857. Strömungspotential an der Grenze zwischen festem und flüssigem p-Kresol: FAIRBROTHER, WORMWELL, *Soc.* 1928, 1995.

p-Kresol ist mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* 125, 1487). Leicht löslich in 25%iger, sehr schwer in 33%iger und 50%iger Natronlauge (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* 41, 1044). Aufnahme von Ammoniak durch p-Kresol unter Drucken bis 1022 mm: BRINER, KUHN, *Helv.* 12, 1068. Fällende Wirkung auf Proteine: CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* 33, 724. Extrahierbarkeit von p-Kresol aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* 187, 347; vgl. ULRICH, KATHER, *Z. ang. Ch.* 39, 230; DITZ, *Fr.* 77, 193. Gegenseitige Löslichkeiten im ternären System p-Kresol-Wasser-Natriumoleat bei 20°: BAILEY, *Soc.* 123, 2583. Kritische Lösungstemperatur des Systems mit Wasser: 142,6° bei ca. 36 Gew.-% p-Kresol (MICHELS, TEN HAAF, *Versl. Akad. Amsterdam* 35, 1051; *C.* 1927 I, 1262).

Kryoskopisches Verhalten von p-Kresol und von Gemischen mit o-Kresol in Benzol: KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* 43, 1862; von p-Kresol in Phenol und von Toluol, Isopropylalkohol und Malonester in p-Kresol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 1776, 1780; von p-Kresol in Campher: HANTZSCH, *B.* 58, 684. Thermische Analyse des binären Systems mit Äthylendiamin s. S. 375. Zur thermischen Analyse des binären Systems mit o- und m-Kresol (DAWSON, MOUNTFORD, *Soc.* 113, 928; FOX, BARKER, *J. Soc. chem. Ind.* 37 [1918], 270 T) vgl. KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* 43, 1853; HILL, DAVIS, *Am. Soc.* 48, 2448. Im System mit o-Kresol liegt das Eutektikum bei 0° und 46,5% p-Kresol, der Umwandlungspunkt der unbeständigen Additionsverbindung mit $^1/_2$ Mol o-Kresol bei 8,1° (HILL, DAVIS). Thermische Analyse der binären Systeme mit α-Chloressigsäure (Eutektikum bei 13,4° und 74,6 Gew.-% p-Kresol) und mit β-Chloressigsäure (Eutektikum bei 10,7° und 72,1 Gew.-% p-Kresol): MAMELI, COCCONI, *G.* 53, 155; des Systems mit Harnstoff: KREMANN, *M.* 28 [1907], 1126; der binären Systeme mit Diphenylamin und mit α- und β-Naphthylamin: PUSCHIN, BASARA, *M.* 48, 56, 59; mit Dimethylanilin, p-Toluidin, 1.5-Diamino-naphthalin, Piperidin und Chinolin: P., SLADOVIĆ, *Soc.* 1928, 2476, 2480, 2481.

p-Kresol enthaltende binäre Azeotrope s. in der untenstehenden Tabelle. Dampfdruck von binären Gemischen mit Chloroform, Toluol, Methanol, Äthylacetat und Schwefelkohlenstoff bei 15°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, WOJNOFF, *M.* 46, 1; mit Benzol bei 18°: WEI., PIATTI, *M.* 45, 282; WEI., SCHUSTER, *M.* 45, 441; mit Alkohol, Äther und Aceton bei 18°:

p-Kresol enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% p-Kresol	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% p-Kresol
d-Limonen [4]	177,6	4	Benzylformiat [4]	207,0	42
1.3.5-Trichlor-benzol [4]	200,2	60	Benzylacetat [4]	215,2	10
Jodbenzol [4]	188,1	10	Äthylenglykol [2]	195,2	46,5
4-Brom-toluol [4]	184,8	ca. 7	Campher [4]	213,15	30,5
4-Jod-toluol [4]	201,0	77	Acetophenon [4]	208,45	46,5
n-Octylalkohol [3]	203,2	—	Isoamylisovalerianat [1]	203,5	ca. 74
Linalool [3]	204	ca. 55	Diäthyloxalat [4]	202,0	93,5
Borneol [3]	213,6	ca. 10	o-Toluidin [4]	204,1	53
Phenylacetat [1]	204,3	68	p-Toluidin [4]	204,35	57
Benzylalkohol [4]	206,8	38			

[1]) LECAT, *R.* 46, 244. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 45 I [1926], 172. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 47 I [1927], 155. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 111, 112, 113, 114.

WEI., PI., *M.* **45**, 194, 196, 198; WEI., SCH., *M.* **45**, 444, 446; WEI., *Kunstst.* **14**, **34**; *C.* **1924** II, 758. Zusammensetzung des Dampfes von p-Kresol-Phenol-Gemischen: RHODES. WELLS, MURRAY, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 1200; *C.* **1926** I, 1121.

Molekulare Lösungsvolumina von p-Kresol in Phenol und von verschiedenen organischen Verbindungen in p-Kresol sowie Volumänderungen beim Mischen verschiedener organischer Verbindungen mit p-Kresol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1779. Viscosität von binären Gemischen mit Chloroform, Toluol, Methanol, Äthylacetat und Schwefelkohlenstoff bei 15°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, WOJNOFF, *M.* **46**, 5; mit Benzol bei 18°: WEI., PIATTI, *M.* **45**, 283; mit Alkohol, Äther und Aceton bei 18°: WEI., P., *M.* **45**, 199, 200; mit Phenol, o-Kresol und m-Kresol bei 25°: KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1857, 1858. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: REHBINDER, *Bio. Z.* **187**, 33; von Lösungen in Wasser, Methanol, Glykol und Glycerin bei 20° und Grenzflächenspannung dieser Lösungen gegen eine Lösung von p-Kresol in Benzol: R., *Ph. Ch.* **129**, 165; *Bio. Z.* **187**, 25. Oberflächenspannung von binären Gemischen mit Benzol: WEISSENBERGER, PIATTI, *M.* **45**, 283; mit Chloroform, Toluol, Methanol, Äthylacetat und Schwefelkohlenstoff: WEI., SCHUSTER, WOJNOFF, *M.* **46**, 7; mit Äther, Alkohol und Aceton: WEI., P., *M.* **45**, 202. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Tierkohle: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 69; Ж. **60**, 108; KOLTHOFF, VAN DER GOOT, *R.* **48**, 275. Einfluß einer dünnen Wandschicht auf die Ausflußzeit von Wasser aus Capillaren: TRAUBE, WHANG, *Ph. Ch.* **138**, 111.

Elektrische Leitfähigkeit von binären Gemischen mit Phenol, o-Kresol u. m-Kresol: KENDALL, BEAVER, *Am. Soc.* **43**, 1857, 1858. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen wäßr. Lösungen und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULWARSKAJA, *Ph. Ch.* **123**, 325. Einfluß von p-Kresol auf die Inversion von Saccharose durch Salzsäure und auf die Zersetzung von Glucose durch Alkali: WATERMAN, GROOT, *R.* **39**, 575, 577.

Chemisches Verhalten.

p-Kresol färbt sich beim Aufbewahren, auch im Dunkeln und in Stickstoff-Atmosphäre, gelb bis braun (MICHELS, TEN HAAF, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 1050; *C.* **1927** I, 1262). Thermische Zersetzung von p-Kresol in Gegenwart von Eisen s. unten; thermische Zersetzung des Natriumsalzes und des Kaliumsalzes s. S. 374. Photochemische Oxydation in Gegenwart von fluorescierenden Farbstoffen: CARTER, *Biochem. J.* **22**, 578. p-Kresol gibt bei der Oxydation mit Permanganat bei Gegenwart von Silbernitrat und Ammoniumchlorid in ammoniakalischer Lösung geringe Mengen Blausäure (FOSSE, HIEULLE, *C. r.* **174**, 41; *C. r. Soc. Biol.* **86**, 179; *C.* **1922** I, 1228). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in sodaalkalischer Lösung bei 0° 4'-Oxo-2.5''-dimethyl-2.3.3'.4'-tetrahydro-[dibenzo-1'.2':2.3;1''.2'':4.5-furan] (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2465) als Hauptprodukt neben 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl und einer Verbindung $C_{14}H_{14}O_2$ oder $C_{14}H_{12}O_2$ (S. 375); bei einem Versuch wurde auch eine bei 156° schmelzende, von 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl verschiedene Verbindung von phenolischem Charakter erhalten (PUMMERER, MELAMED, PUTTFARCKEN, *B.* **55**, 3119, 3122 Anm. 1; PUMM., PUTT., SCHOPFLOCHER, *B.* **58**, 1810). Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung: WILLIAMS, LASSELLE, REED, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 852; *C.* **1926** I, 279.

p-Kresol liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin unter 2—3 Atm. Druck in kalter neutraler Lösung trans-1-Methyl-cyclohexanol-(4), in saurer Lösung cis-1-Methyl-cyclohexanol-(4) (SKITA, *A.* **431**, 26), in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig cis-1-Methyl-cyclohexanol-(4) (EISENLOHR, *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 561; *C.* **1926** I, 75), in Gegenwart von Nickel bei 190—200° oder unter Druck bei 150—160° trans-1-Methyl-cyclohexanol-(4) (BROCHET, *Bl.* [4] **31**, 1279; EI., *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 562; BÖESEKEN, FELIX, *B.* **62**, 1314). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig, Äther oder Alkohol erhält man 1-Methyl-cyclohexanol-(4), Methylcyclohexan und geringere Mengen 1-Methyl-cyclohexanon-(4), das im Lauf der Hydrierung wieder verschwindet (VAVON, BERTON, *Bl.* [4] **37**, 297). Hydriert man p-Kresol in Gegenwart von Nickel-Bimsstein bei 150° und 18—22 mm Druck, so erhält man 1-Methyl-cyclohexanon-(4) überwiegend als Enolform, die beim Eintragen in ein siedendes Gemisch von Acetanhydrid und Natriumacetat 4-Acetoxy-1-methyl-cyclohexen-(3) liefert (GRIGNARD, MINGASSON, *C. r.* **185**, 1555; *Bl.* [4] **41**, 762; vgl. GR., *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 56; *C.* **1928** I, 2714). p-Kresol gibt beim Erhitzen mit Wasserstoff ohne Katalysator unter 95 Atm. Anfangsdruck auf 460° geringe Mengen Phenol und Toluol und andere Produkte (F. FISCHER, TROPSCH, *Brennstoffch.* **7**, 3; *C.* **1926** II, 23). p-Kresol wird beim Leiten des Dampfes über auf Asbest niedergeschlagenes fein verteiltes Eisen bei 480—500° im Wasserstoff-, Kohlendioxyd- oder Stickstoffstrom unter Kohlebildung zersetzt; nach Herabsetzung der Temperatur auf 430° bewirkt die abgeschiedene Kohle Reduktion des p-Kresols zu Toluol (STADNIKOW, GAWRILOW, WINOGRADOW, *B.* **58**, 2428; *Brennstoffch.* **7**, 8; *C.* **1926** II, 23; N. V. Handelsonderneming Feynald, D. R. P. 434211; *C.* **1926** II, 2494; *Frdl.* **15**, 398).

Geschwindigkeit der Chlorierung von p-Kresol durch unterchlorige Säure in neutraler. alkalischer und salzsaurer Lösung bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* **1926**, 1584, 1585, 1588, 1589. In Sodalösung suspendiertes p-Kresol liefert bei der Behandlung mit Brom 2-Brom-p-kresol (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 158; *C.* **1928** II, 767). p-Kresol gibt mit Brom bei Gegenwart von wenig Eisenpulver in Chloroform bei Zimmertemperatur 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol (RAIFORD, WOOLFOLK, *Am. Soc.* **46**, 2251). Relative Geschwindigkeit der einzelnen Bromierungsstufen bei der Einw. von Brom in Wasser bei gleichzeitiger Anwesenheit von Anilin, m-Phenylendiamin, 3-Amino-phenol, Anthranilsäure oder 4-Amino-benzoesäure: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2225, 2229; vgl. FR., *Am. Soc.* **48**, 1633.

p-Kresol liefert mit überschüssigem Ammoniak beim Leiten über Aluminiumoxyd im Stickstoffstrom bei 420° p-Toluidin (BRINER, FERRERO, PAILLARD, *Helv.* **9**, 957). Gibt bei der Einw. von Stickstoffdioxyd in Benzol + Petroläther 3-Nitro-4-oxy-toluol und geringe Mengen 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol(?) (WIELAND, *B.* **54**, 1780); 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol entsteht auch beim Behandeln mit Tetranitromethan und Pyridin in Alkohol bei 0° (E. SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1535) oder mit Hexanitroäthan und Pyridin in Alkohol + Äther bei 0° (ALLSOP, KENNER, *Soc.* **123**, 2314). p-Kresol gibt beim Behandeln mit Brom und konz. Salpetersäure ein Gemisch von Bromnitromethanen (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **45**, 480).

Geschwindigkeit der Sulfurierung eines Gemisches mit m-Kresol durch 96%ige Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen: CAMPBELL, *Soc.* **121**, 854, 855. p-Kresol gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 100° p-Kresolsulfonylid-disulfonsäure (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3021) (SCHOEPFLE, VAN NATTA, CLARKSON, *Am. Soc.* **50**, 1173). Liefert mit überschüssiger Fluorsulfonsäure in Schwefelkohlenstoff bei 20° 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-fluorid (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 67). Gibt mit überschüssiger Chlorsulfonsäure bei Zimmertemperatur 4-Oxy-toluol-disulfochlorid-(3.5), bei 110° p-Kresolsulfonylid-disulfonsäure-dichlorid (POLLAK, GEBAUER-FÜLLNEGG, *M.* **46**, 393, 394). p-Kresol liefert mit dem durch Auflösen von Tellur in Salpetersäure (D: 1,42) und wiederholtes Abdampfen mit konz. Salzsäure erhaltenen „basischen Tellurchlorid" beim Erhitzen auf 110—120° 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyltellurdichlorid, Tris-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-telluroniumchlorid und Tris-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-telluronium-telluroxychlorid $[HO\cdot C_6H_3(CH_3)]_3Te\cdot TeOCl_3$ (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, 2216). Gibt beim Erhitzen mit Bleiglätte auf 110—120° 2.7-Dimethyl-xanthen (Syst. Nr. 2370; vgl. E I **17**, 32) (REILLY, DRUMM, BARRETT, *Soc.* **1927**, 70).

SO_3H / CH_3 / $SO_2\cdot O$ / $O\cdot SO_2$ / CH_3 / SO_3H

Einw. von Acetylen auf p-Kresol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Quecksilberoxyd in Alkohol: WENZKE, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **46**, 178. p-Kresol addiert Isopren in Chlorwasserstoff-Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von 2.2.6-Trimethyl-chroman (CLAISEN, D.R.P. 374142; *C.* **1923** IV, 725; *Frdl.* **14**, 496). Beim Erhitzen von p-Kresol-kalium mit Chloroformdampf auf 108° erhält man neben dunklen Schmieren geringe Mengen Orthoameisensäure-tri-p-tolylester und Spuren von 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (DRIVER, *Am. Soc.* **46**, 2092). Geschwindigkeit der Reaktion von p-Kresol-natrium mit Äthyljodid in Alkohol bei 42,5°: GOLDSWORTHY, *Soc.* **1926**, 1254.

Bei der Umsetzung von p-Kresol mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in siedendem Aceton (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401** [1913], 44) oder von p-Kresol-natrium mit Allylbromid in Methanol bei gewöhnlicher Temperatur (CL., *A.* **442**, 224) erhält man Allyl-p-tolyl-äther als Hauptprodukt; kocht man p-Kresol-natrium mit Allylbromid in Benzol, so bilden sich 20% Allyl-p-tolyl-äther, 40% 4-Methyl-2-allyl-phenol, 8% von dessen Allyläther und 15% 4-Methyl-2.6-diallyl-phenol (CL., *A.* **442**, 224; D.R.P. 412169; *C.* **1925** II, 94; *Frdl.* **15**, 268; vgl. CL., *Z. ang. Ch.* **36**, 478). Beim Kochen von p-Kresol-natrium mit α.γ-Dimethyl-allylbromid in Benzol erhält man 4-Methyl-2-[α.γ-dimethyl-allyl]-phenol und geringere Mengen 4-Methyl-2.6-bis-[α.γ-dimethyl-allyl]-phenol und nicht näher beschriebenen [α.γ-Dimethyl-allyl]-p-tolyl-äther; beim Erwärmen von p-Kresol mit α.γ-Dimethyl-allylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton erhält man 4-Methyl-2-[α.γ-dimethyl-allyl]-phenol, 2.4.6-Trimethyl-chroman oder 3.5-Dimethyl-2-äthyl-chroman (Syst. Nr. 2366) und ein 7(bzw. 8)-[α.γ-Dimethyl-allyl]-derivat dieser Verbindung (Syst. Nr. 2367), geringere Mengen 4-Methyl-2.6-bis-[α.γ-dimethyl-allyl]-phenol und wenig [α.γ-Dimethyl-allyl]-p-tolyl-äther (CLAISEN, *A.* **442**, 229). Einw. von Camphen s. S. 372. p-Kresol gibt mit Benzylchlorid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Toluol p-Tolyl-benzyl-äther und geringere Mengen 2-Benzyl-p-kresol; dieses entsteht bei der Umsetzung von p-Kresol-natrium mit Benzylchlorid in Toluol, zuletzt unter Erhitzen, als Hauptprodukt neben geringeren Mengen 2.6-Dibenzyl-p-kresol und p-Tolyl-benzyl-äther (CL., *A.* **442**, 241, 242). γ-Phenyl-propylchlorid wirkt auf p-Kresol-natrium in siedendem Benzol nicht ein (CL., *A.* **442**, 236). Einw. von Cinnamylbromid auf p-Kresol-natrium in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur führt zu 4-Methyl-2-cinnamyl-phenol (CLAISEN, *A.* **442**, 236; vgl. CL., *Z. ang. Ch.* **36**, 478). Beim

Erhitzen eines Gemisches aus p-Kresol, p-Kresol-kalium und 4-Brom-toluol in Gegenwart von etwas Kupferpulver auf 200—240° entsteht Di-p-tolyläther (REILLY, DRUMM, BARRETT, *Soc.* **1927**, 69); bei der analogen Umsetzung mit 4-Brom-anisol bildet sich 4'-Methoxy-4-methyl-diphenyläther (Syst. Nr. 555) (HARINGTON, *Biochem. J.* **20**, 309). Beim Eintragen von Benzophenonchlorid in p-Kresol entsteht in heftiger Reaktion 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-tetraphenylmethan (MACKENZIE, *Soc.* **121**, 1698). p-Kresol oder p-Kresol-natrium liefern mit 1 Mol Benzhydrylbromid beim Erhitzen bis auf 150° bzw. beim Erwärmen auf 50—60° 2-Benzhydryl-p-kresol und geringere Mengen 2.6-Dibenzhydryl-p-kresol (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2250, 2251). p-Kresol liefert mit Triphenylchlormethan in trocknem Pyridin auf dem Wasserbad p-Tolyl-triphenylmethyl-äther (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 290; *B.* **61**, 277; SCHORIGIN, MAKAROW-SEMLJANSKI, *B.* **61**, 2520), in Gegenwart von Zinkchlorid bei 180° Triphenylmethan und einen gelbroten aurinartigen Farbstoff (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 291). Bei der Einw. von Triphenylchlormethan auf p-Kresol-natrium erhält man in siedendem Äther p-Tolyl-triphenylmethyl-äther (SCHORIGIN, *B.* **60**, 2371), in überschüssigem p-Kresol bei 130—140° 6-Oxy-3-methyl-tetraphenylmethan (SCH., *B.* **60**, 2378; vgl. BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 632). Nitrierung durch Tetranitromethan und Hexanitroäthan s. S. 371.

Beim Erhitzen mit Methanol in Gegenwart von Aluminiumoxyd auf 411° erhält man Hexamethylbenzol in ca. 23%iger Ausbeute (BRINER, PLÜSS, PAILLARD, *Helv.* **7**, 1050). Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 745. p-Kresol gibt in siedender Ameisensäure mit α.α-Dimethyl-allylalkohol 2.2.6-Trimethyl-chroman, mit α.γ-Dimethyl-allylalkohol 4-Methyl-2-[α.γ-dimethyl-allyl]-phenol (CLAISEN, D.R.P. 394797; *C.* **1924** II, 1134; *Frdl.* **14**, 497). Bei der Einw. von Camphen oder Borneol auf p-Kresol in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure entstehen harzige Produkte der Zusammensetzung $C_{17}H_{24}O$ und $C_{27}H_{40}O$ (WUYTS, D.R.P. 396106; *Frdl.* **14**, 666). p-Kresol liefert beim Erhitzen mit Phenol und konz. Schwefelsäure auf 160° bis 180° 6.4'-Dioxy-3-methyl-diphenylsulfon(?) (Syst. Nr. 556) (ZEHENTER, GOSCH, *J. pr.* [2] **123**, 276). Einw. von 4-Brom-anisol s. oben. Liefert beim Erwärmen mit Benzhydrol und konz. Schwefelsäure in Eisessig 2.6-Dibenzhydryl-p-kresol (SCHORIGIN, *B.* **61**, 2518). Gibt mit Triphenylcarbinol und konz. Schwefelsäure in Eisessig Triphenylmethan und ein amorphes Produkt, das bei 100—110° unter Zersetzung schmilzt (HARDY, *Soc.* **1929**, 1007). Beim Kochen von p-Kresol mit Pinakon, Kaliumsulfat und Kaliumdisulfat in Ameisensäure entsteht 2.2.3.6-Tetramethyl-chroman (CLAISEN, D.R.P. 394797).

Beim Zusammenschmelzen von 1 Mol p-Kresol und 1 Mol Chloralhydrat, Zufügen von Kaliumcarbonat bis zur alkal. Reaktion und längeren Aufbewahren des Gemisches entsteht Trichlormethyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol (PAULY, SCHANZ, *B.* **56**, 982). Die von ZINCKE, GAEBEL (*A.* **388**, 304) durch Kondensation von p-Kresol mit Aceton in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Phosphoroxychlorid erhaltene Verbindung $C_{20}H_{24}O_2$ (s. E I 6, 199) ist Bis-[4.4.6-trimethyl-chroman]-spiran-(2.2') (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2677) (NIEDERL, *M.* **60** [1932], 151; BAKER, BESLY, *Soc.* **1939**, 197); sie bildet sich auch durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf ein äquimolekulares Gemisch von Aceton und p-Kresol oder auf ein Gemisch von 2 Mol p-Kresol und 1 Mol Phoron anfangs in der Kälte, zuletzt bei Zimmertemperatur (N., CASTY, *M.* **51**, 88, 91; vgl. N.; BAKER, BESLY). Bei längerem Erwärmen eines mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisches aus 400 g p-Kresol und 58 g Aceton auf 30—40° im Rohr erhält man eine Verbindung $C_{20}H_{24}O_2$ (S. 375) (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D.R.P. 486768; *C.* **1930** I, 2639; *Frdl.* **16**, 2885). p-Kresol kondensiert sich mit 4-Nitro-benzaldehyd in Eisessig + konz. Salzsäure bei 100° zu 4.8(oder 4.5)-Dioxy-1.5(oder 1.8)-dimethyl-9.10-bis-[4-nitro-phenyl]-dihydroanthracen (HINSBERG, *B.* **62**, 421).

p-Kresol gibt mit $1^1/_2$ Mol Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 2.6-Diacetyl-p-kresol (ROSENMUND, SCHULZ, *Ar.* **1927**, 317). Liefert beim Erwärmen mit Trichloressigsäure und Natronlauge auf 100° geringe Mengen 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 147). Gibt mit Trichloracetonitril bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol oder Chlorbenzol unter Durchleiten von Chlorwasserstoff bei 50° bis 60° p-Tolyl-trichloracetat und geringe Mengen öliger Produkte, aus denen durch Alkalispaltung p-Kresotinsäure erhalten wird (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] **123**, 274). Geschwindigkeit der Reaktion mit 1 Mol Benzoylchlorid bei 25°: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* **9**, 754. p-Kresol gibt beim Erhitzen mit Bernsteinsäure und 72%iger Schwefelsäure auf 180° geringe Mengen einer bei 71—72° schmelzenden Verbindung (rotbraune Nadeln aus Wasser) und teerige Produkte (THOMPSON, EDEE, *Am. Soc.* **47**, 2557). Gibt beim Erhitzen mit Fumarsäure oder Maleinsäure und starker Schwefelsäure bis auf 180° 6-Methyl-cumarin (PONNDORF, D.R.P. 338737, *C.* **1921** IV, 1224; *Frdl.* **13**, 631; TH., E.). Liefert beim Erhitzen mit Citraconsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid die Verbindung der Formel I auf S. 373 (Syst. Nr. 2748) (KRISHNA, POPE, *Soc.* **119**, 291). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäure und Borsäure 6'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) und 2.7-Dimethyl-fluoran (Syst. Nr. 2751; vgl.

H 19, 150) (Bentley, Gardner, Weizmann, *Soc.* **91** [1907], 1637); 6'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) entsteht auch bei der Kondensation von p-Kresol mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan (Ullmann, Schmidt, *B.* **52** [1919], 2102). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Baeyer, Drewsen, *A.* **212** [1882], 340; Birukow, *B.* **20** [1887], 2068) oder in Gegenwart von Zinkchlorid (Decker, v. Fellenberg, Ferrario, *A.* **356** [1907], 316; Copisarow, *Soc.* **117**, 215) entstehen je nach den Bedingungen wechselnde Mengen 2.7-Dimethyl-fluoran und 4-Oxy-1-methyl-anthrachinon. Gibt mit Natriumrhodanid und Brom in gesättigter methylalkoholischer Natriumbromid-Lösung 4-Oxy-3-rhodan-toluol und 2-Imino-5-methyl-benzoxthiol (Formel II; Syst. Nr. 2742) (Kaufmann, *Ar.* **1929**, 211). p-Kresol gibt beim Erwärmen mit Atrolactinsäure und 73%iger Schwefelsäure 2-Oxo-3.5-dimethyl-3-phenyl-cumaran (Löwenbein, Mitarb., *B.* **57**, 2045). Bei langsamem Erhitzen mit krystallwasserhaltiger Citronensäure und Schwefelsäure (D: 1,84) auf 130° entstehen geringe Mengen 4.6-Dimethyl-cumarin (Müller, *B.* **58**, 2206).

I. II. III. IV.

p-Kresol liefert mit o-Sulfobenzoesäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid bei 121—123° geringe Mengen 2.7-Dimethyl-sulfonfluoran (Formel III; Syst. Nr. 2952), in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan bei 100—105° 6-Oxy-3-methyl-benzophenon-sulfonsäure-(2') (Syst. Nr. 1576) (Orndorff, Beach, *Am. Soc.* **50**, 1417, 1420). Beim Erhitzen mit 4-Dimethylamino-2-oxy-benzhydrol und Zinkchlorid entsteht 6-Dimethylamino-2-methyl-9-phenyl-xanthen (Formel IV; Syst. Nr. 2640) (Krishna, Pope, *Soc.* **119**, 288). Gibt beim Kuppeln mit diazotierter Pikraminsäure einen dunkelbraunen Azofarbstoff (Ehrhardt, Ehrhardt, D.R.P. 344322; *C.* **1922** II, 207; *Frdl.* **13**, 499). Reaktion mit Hexamethylentetramin: Shono, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31** [1928], 30 B. Über Einw. auf diazotierte Wolle oder Seide vgl. Groot, *Chem. Weekb.* **21**, 453; *C.* **1925** I, 168.

Biochemisches Verhalten.

Zersetzung von p-Kresol durch Bodenbakterien: Gray, Thornton, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **73**, 78; *C.* **1928** I, 1052.

Lösungen von p-Kresol färben sich an der Luft in Gegenwart pflanzlicher Oxydasen orange, bei nachfolgendem Zusatz von Guajactinktur blau (Onslow, *Biochem. J.* **14**, 537; v. Szent-Györgyi, *Bio. Z.* **162**, 406; vgl. a. Lutz, *C. r.* **183**, 96); über den Mechanismus dieser Reaktion und ihre Aktivierung durch Brenzcatechin vgl. Onslow, *Biochem. J.* **17**, 219; O., Robinson, *Biochem. J.* **19**, 420; **22**, 1328; McCance, *Biochem. J.* **19**, 1029; Uys-Smith, *Bio. Z.* **168**, 448; Pugh, *Biochem. J.* **23**, 469. Nimmt bei der Autoxydation in Gegenwart von Tyrosinase aus Mehlwürmern bei p_H 7,6 2,6 Atome, bei p_H 7,8 3 Atome Sauerstoff auf (Pugh, Raper, *Biochem. J.* **21**, 1381). Die Oxydation von p-Kresol in Gegenwart von Tyrosinase wird durch Glycin beschleunigt (McCance, *Biochem. J.* **19**, 1027). Reduktion von Methylenblau durch p-Kresol in Gegenwart von Pilzoxydasen: Lutz, *C. r.* **189**, 63. Beim Leiten von Luft durch ein Gemisch aus p-Kresol, Anilin und Tyrosinase-Lösung bei p_H 6,5—7,0 entsteht x-Dianilino-4-methyl-benzochinon-(1.2)-monoanil (Syst. Nr. 1874) (Pugh, Raper, *Biochem. J.* **21**, 1377). Literatur über die Oxydation von p-Kresol durch pflanzliche und tierische Oxydasen, namentlich Tyrosinase s. bei H. S. Raper in E. Bamann, K. Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung, Bd. 3 [Leipzig 1941], S. 2476; W. Franke, in F. F. Nord, R. Weidenhagen, Handbuch der Enzymologie, Bd. 2 [Leipzig 1940], S. 730; vgl. a. Weidenhagen, Heinrich, *Z. Ver. dtsch. Zuckerind.* **78** [1928], 499, 534; C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, Supplement Bd. 2 [den Haag 1939], S. 1610.

In Gegenwart von p-Kresol werden verschiedene Aminosäuren durch Tyrosinasen aus Kartoffeln oder aus Lactarius vellereus unter Ammoniakabgabe oxydiert (Happold, Raper, *Biochem. J.* **19**, 98; Robinson, McCance, *Biochem. J.* **19**, 252). Geschwindigkeit der Oxydation von Glycin, Alanin und Leucin durch Lactarius-Tyrosinase in Gegenwart von p-Kresol: Robinson, McCance, *Biochem. J.* **19**, 252. Verlauf der Redox-Potentialkurven bei der Einw. von Kartoffel-Tyrosinase auf p-Kresol + Glycin: Okuyama, *J. Biochem. Tokyo* **10** [1928/29], 466. Die Aufnahme von Sauerstoff und die Reduktion von Methylenblau durch p-Kresol + Glycin in Gegenwart von Tyrosinase wird durch Kaliumcyanid, in geringem Maße auch durch Pyrophosphate, gehemmt; die Hemmung durch Kaliumcyanid ist nur vorübergehend (McCance, *Biochem. J.* **19**, 1027).

Über physiologisches Verhalten und bactericide Wirkung vgl. J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 158, 164; zur Wirkung auf Bakterien vgl. ferner z. B. MORGAN, COOPER, *Biochem. J.* **15**, 591; COOPER, FORSTNER, *Biochem. J.* **18**, 944; *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 94 T; *C.* **1926** II, 239; SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 133; *C.* **1925** I, 2699; KURODA, *Bio. Z.* **169**. 285; TILLEY, SCHAFFER, *J. Bacteriol.* **12**. 307; *C.* **1927** II, 958; CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 720. Wirkung auf Paramaecien: HEGNER, SHAW, MANWELL, *Am. J. Hyg.* **8** [1928], 571; auf Insektenlarven (Agriotes): TATTERSFIELD, ROBERTS, *Ber. Physiol.* **4**, 320; *C.* **1921** I, 232.

Verwendung; Analytisches.

Herstellung von in Wasser leicht löslichen Doppelverbindungen aus p-Kresol-Kalium und Natriumsalzen von Sulfonsäuren usw.: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 331583; *C.* **1921** II, 580; *Frdl.* **13**, 776. Darstellung nichtfärbender Schwefelderivate und Anwendung dieser Produkte zur Fixierung basischer Farbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 348530, 400242. 406675; *C.* **1922** II, 480; **1925** I, 1261, 1670; *Frdl.* **14**, 1066. 1069. 1072. Überführung in Harze durch Oxydation: PUMMERER, D.R.P. 370083; *Frdl.* **14**, 671; durch Chlorierung: Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 355173; *C.* **1922** IV, 380; *Frdl.* **14**, 669.

Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe verschiedener Reaktionen: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 32. Empfindlichkeit der Farbreaktionen mit salpetriger Säure und mit Millons Reagens: GIBBS, *J. biol. Chem.* **71**, 456. p-Kresol gibt mit Natriumnitrit und Natrium- oder Kaliumnitrat in konz. Salzsäure zum Unterschied von Phenol und m-Kresol keine charakteristische Färbung (WARE, *Analyst* **52**, 335; *C.* **1927** II, 1182). Gibt bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit Millons Reagens in salpetersaurer Lösung eine grüngelbe Färbung, die sich auf Zusatz von Formaldehyd-Lösung nicht verändert (CHAPIN, *J. ind. Eng. Chem.* **12** [1920], 772). Gibt mit Selendioxyd oder Natriumselenit in konz. Schwefelsäure eine olivgrüne, rasch in Braun übergehende Färbung (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 812; *C.* **1926** II, 925). Farbreaktionen mit Formaldehyd, Dioxyaceton und Weinsäure in konz. Schwefelsäure: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 251; *C.* **1929** II. 2702. Gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 375; *C.* **1927** II, 143). Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung von schwach alkalischen Lösungen des entstandenen Azofarbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: PALKIN, WALES, *Am. Soc.* **46**, 1490; **48**, 812. Versuche zum Nachweis neben anderen Phenolen durch Fällung mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 259; *C.* **1929** II, 2703. — Das Phenylurethan schmilzt bei 115° (FROMM, ECKHARD, *B.* **56**, 953), bei 112,5—113,5° (JOHNSON, DASCHAVSKY, *J. biol. Chem.* **62**, 205).

Über bromometrische Bestimmung von p-Kresol (H 392), auch neben Phenol und in Gemischen mit o- und m-Kresol, vgl. z. B. FOX, BARKER, *J. Soc. chem. Ind.* **39** [1920], 171 T; FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* **46**, 2505; ULLRICH, KATHER, *Z. ang. Ch.* **39**, 230; DANCKWORTT, SIEBLER, *Ar.* **1926**, 443; OSHIMA, TAKAHASHI, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **30**, 163; *C.* **1927** II, 2746; DITZ, *Fr.* **77**, 196, 200, 201. Bestimmung neben o- und m-Kresol durch Umsetzung mit Chloressigsäure in alkal. Lösung und fraktionierte Fällung der entstandenen Kresoxyessigsäuren mit Salzsäure: TANAKA, KOBAYASHI, *J. Fac. Sci. Eng. Tokyo Univ.* **17** [1926/28], 130; BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045. Bestimmung durch Titration (Tüpfelreaktion) mit diazotiertem 4-Nitro-anilin: CHAPIN, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 569; *C.* **1920** IV, 337. Nachweis und colorimetrische Bestimmung mit Hilfe von diazotierter Sulfanilsäure: HANKE, KOESSLER, *J. biol. Chem.* **50**, 235, 251, 271. Verhalten bei der colorimetrischen Phenolbestimmung nach FOLIN, DENIS: CHAPIN, *J. biol. Chem.* **47**, 312.

Salze und additionelle Verbindungen des p-Kresols.

Hydrazinsalz $2C_7H_8O + N_2H_4$. Nadeln (aus Petroläther). F: 61—62° (E. MÜLLER, KRAEMER-WILLENBERG, *B.* **57**, 580). — Natriumsalz $C_7H_7 \cdot ONa$. In Tafeln übergehende Nadeln (MELDRUM, PATEL, *J. indian chem. Soc.* **5**, 93; *C.* **1928** I, 2388); sehr hygroskopisches Pulver (F. FISCHER, EHRHARDT, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 259; *C.* **1921** I, 762). F: 123—125° (M., P.). Zersetzt sich im Stickstoffstrom bei 450—600° unter Bildung von p-Kresol und Entwicklung von Wasserstoff und Methan (F., E.). — Kaliumsalze: $C_7H_7 \cdot OK + 3C_7H_8O$. Krystalle (aus Benzol). F: 148° (H. MEYER, *Fr.* **64**, 73). Wird durch Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur zersetzt. — $C_7H_7 \cdot OK$. Tafeln; F: 92° (MELDRUM, PATEL, *J. indian chem. Soc.* **5**, 93). Konnte nicht rein erhalten werden (FISCHER, EHRHARDT, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 261). Zersetzt sich im Stickstoffstrom bei 420—550° unter Entwicklung von Wasserstoff und Methan (F., E.). — Calciumsalze: $(C_7H_7 \cdot O)_2Ca + 2H_2O$. Vgl. darüber FISCHER, EHRHARDT, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 263. — $C_7H_7 \cdot O \cdot Ca \cdot OH$. Thermische Zersetzung: F., E.

Verbindungen mit Oxalsäure: $2C_7H_8O + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Äther). F: 124° (MADINAVEITIA, SOROLLA, *An. Soc. españ.* **14** [1916], 303). Wird durch Wasser in die Kom-

ponenten gespalten. — $C_7H_8O + C_2H_2O_4$. F: 56° (FEIGL, KOBILIANSKY, *B.* **58**, 1488). Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt. — Guanidinsalz $C_7H_8O + CH_5N_3$. F: 147° bis 150° (MARCKWALD, STRUWE, *B.* **55**, 462). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther.

Verbindungen mit Äthylendiamin. Die folgenden Verbindungen wurden durch thermische Analyse nachgewiesen (PUSHIN, SLADOVICH, *Soc.* **1928**, 840). — $6C_7H_8O + C_2H_8N_2$. F: 31°. Bildet Eutektika mit p-Kresol (F: 24°; 92 Mol.-% p-Kresol) und mit der folgenden Verbindung. — $2C_7H_8O + C_2H_8N_2$. F: 54°. Bildet Eutektika mit der vorangehenden Verbindung (F: 28,2°; 82 Mol.-% p-Kresol) und mit Äthylendiamin (F: —13°; 27 Mol-% p-Kresol).

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus p-Kresol.

Verbindung $C_{14}H_{14}O_2$ oder $C_{14}H_{12}O_2$. Wurde von FICHTER, ACKERMANN (*Helv.* **2** [1919], 598) als 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyläther(?) $C_{14}H_{14}O_3$ (E I **6**, 432) angesehen; die Konstitution ist unbekannt; zur Zusammensetzung vgl. PUMMERER, MELAMED, PUTTFARCKEN, *B.* **55**, 3122; P., P., SCHOPFLOCHER, *B.* **58**, 1815. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Kaliumferricyanid auf p-Kresol in Sodalösung bei 0° (P., M., P., *B.* **55**, 3118, 3121; P., P., SCH.). — Krystalle (aus Xylol), Schuppen mit $1CH_4O$ (aus Methanol) oder mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol). F: 194° (unkorr.) (P., M., P.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser (P., M., P.). — Gibt eine olivgrüne Eisenchlorid-Reaktion (P., M., P.).

Diacetat $C_{18}H_{18}O_4$ oder $C_{18}H_{16}O_4$. Wurde von FICHTER, ACKERMANN, *Helv.* **2** [1919], 598 als 6.6'-Diacetoxy-3.3'-dimethyl-diphenyläther (E I **6**, 432) angesehen. — *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{14}H_{14}O_2$ oder $C_{14}H_{12}O_2$ mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PUMMERER, MELAMED, PUTTFARCKEN, *B.* **55**, 3122). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108° (P., M., P.), 108—109° (P., P., SCHOPFLOCHER, *B.* **58**, 1815). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (P., M., P.).

Verbindung $C_{20}H_{24}O_2$ von ZINCKE, GAEBEL (E I 199). Ist als Bis-[4.4.6-trimethyl-chroman]-spiran-(2.2') (Syst. Nr. 2677) erkannt worden (NIEDERL, *M.* **60** [1932], 151; BAKER, BESLY, *Soc.* **1939**, 197).

Verbindung $C_{20}H_{24}O_2$[1]) von SCHERING-KAHLBAUM. *B.* Entsteht aus 400 g p-Kresol und 58 g Aceton beim Sättigen mit Chlorwasserstoff oder Vermischen mit 120 g konz. Salzsäure und Aufbewahren bei 30—40° bzw. bei 40—50° (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D.R.P. 486768; *C.* **1930** I, 2639; *Frdl.* **16**, 2885). — $Kp_{0,8}$: 192°. — Bildet ein Monoacetylderivat $C_{22}H_{26}O_3$ (F: 151—152°).

Funktionelle Derivate des p-Kresols.

4-Methoxy-toluol, Methyl-p-tolyl-äther, p-Kresol-methyläther $C_8H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 392; E I 199). *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Anisaldehyd an Zinkamalgam-Kathoden in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (SHIMA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **12**, 75; *C.* **1929** I, 2978). Durch Hydrierung von Anisaldehyd-diäthylacetal in Gegenwart von Platin-Bariumsulfat (KARIYONE, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 515, S. 2; japan. Teil, S. 10; *C.* **1925** I, 2377). — Technische Darstellung aus p-Kresol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung: LEWINSOHN, *Perfum. essent. Oil Rec.* **14** [1923], 398.

Kp_{760}: 177,05° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 18). $D_4^{19,1}$: 0,9709; $n_\alpha^{19,1}$: 1,5080; $n_D^{19,1}$: 1,5124; $n_\beta^{19,1}$: 1,5249; $n_\gamma^{19,1}$: 1,5356 (v. AUWERS, *A.* **422**, 178). Fluorescenzspektrum des Dampfes bei Ultraviolettbestrahlung: MARSH, *Soc.* **125**, 419, 420. Kathodenluminescenz: MARSH, *Soc.* **1927**, 128. Tesla-Luminescenzspektrum des Dampfes: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem p-Kresol-methyläther: STEWART, *Phys. Rev.* [2] **33**, 893; *C.* **1929** II, 1258. Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 1,20 (verd. Lösung; Benzol) (WILLIAMS, *Phys. Z.* **29** [1928], 684). Bildet Azeotrope mit 1.4-Dichlor-benzol (Kp_{760}: 177,07°; ca. 94 Gew.-% p-Kresolmethyläther), α-Dichlorhydrin (Kp_{760}: 173,1°; 41 Gew.-% p-Kresolmethyläther), Diisoamyläther (Kp_{760}: 172,5°; 29,5 Gew.-% p-Kresolmethyläther), Phenol (Kp_{760}: 177,02°; ca. 97 Gew.-% p-Kresolmethyläther), Äthylenglykol (Kp_{760}: 166,8°; 76,2 Gew.-% p-Kresolmethyläther), Acetamid (Kp_{760}: 174,2°; 89 Gew.-% p-Kresolmethyläther) und Anilin (Kp_{760}: 177,03°; ca. 96 Gew.-% p-Kresolmethyläther) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 18, 20, 22, 23, 25). Geschwindigkeit der Reaktion von Allylbromid mit Pyridin in p-Kresolmethyläther: KERR, *Soc.* **1929**, 241.

p-Kresolmethyläther gibt bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxyd-Anoden in verd. Schwefelsäure oder an Platinanoden in verd. Schwefelsäure, Natriumsulfat-Lösung oder Sodalösung Anisaldehyd, Anissäure, Homobrenzcatechin(?), den Monomethyläther und den Dimethyläther des 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyls und andere Produkte (FICHTER,

[1]) Die im Original angegebene Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_2$ dürfte auf einem Druckfehler beruhen.

RIS, *Helv.* **7**, 803, 807, 808). Oxydation durch Kochen mit Bleidioxyd in verd. Schwefelsäure: FICHTER, RIS, *Helv.* **7**, 808. Gibt mit überschüssiger Chlorsulfonsäure bei 0° 4-Methoxy-toluol-sulfochlorid-(3) (STEWART, *Soc.* **121**, 2558) und geringe Mengen 6.6'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2389). Liefert mit Tellurtetrachlorid in siedendem Chloroform 6-Methoxy-3-methyl-phenyltellurtrichlorid (Syst. Nr. 1591a); die Reaktion verläuft schwerer als bei o-Kresol-methyläther (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1082, 1087). Gibt mit Quecksilberacetat in wäßr. Lösung bei 50° 3(?)-Acetoxymercuri-4-methoxy-toluol (MANCHOT, *A.* **421**, 335; vgl. DIMROTH, *B.* **54**, 1509). Bei der Einw. auf Triphenylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure erhält man Triphenylmethan und ein fuchsinfarbiges, in Alkalien unlösliches Harz (HARDY, *Soc.* **1929**, 1008). Gibt mit 1 Mol Acetanhydrid in Gegenwart von 2,2 Mol Aluminiumchlorid in kaltem Schwefelkohlenstoff 6-Methoxy-3-methyl-acetophenon und geringere Mengen 6-Oxy-3-methyl-acetophenon (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 1892, 1894). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus p-Kresol-methyläther, Trichloracetonitril und Aluminiumchlorid erhält man ω.ω.ω-Trichlor-6-methoxy-3-methyl-acetophenon (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] **123**, 272); bei Anwendung von Zinkchlorid statt Aluminiumchlorid bilden sich daneben beträchtliche Mengen p-Tolyl-trichloracetat (H., F., *B.* **60**, 1768). p-Kresol-methyläther reagiert in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff mit Propionylchlorid (v. AUWERS, LECHNER, BUNDESMANN, *B.* **58**, 45), mit α-Brom-n-valerylbromid, α-Brom-n-caproylbromid, α-Brom-önanthoylbromid und α-Brom-palmitoylbromid (v. AUWERS, WEGENER, *J. pr.* [2] **106**, 246), Diäthylbromacetylbromid (v. AUWERS, *A.* **439**, 141) und mit 2-Brom-benzoylchlorid (MEISENHEIMER, HANSSEN, WÄCHTEROWITZ, *J. pr.* [2] **119**, 358) analog wie mit Acetylchlorid (E I 199); bei der Umsetzung mit β-Brom-isobutyrylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erfolgt Halogenaustausch unter Bildung von β-Chlor-6-oxy-3-methyl-isobutyrophenon (v. AUWERS, *A.* **421**, 25). Aus 1 Mol p-Kresol-methyläther und 1 Mol Crotonoylchlorid erhält man bei Gegenwart von 1 Mol Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur 6-Methoxy-3-methyl-ω-äthyliden-acetophenon und 2.6-Dimethyl-chromanon; bei Gegenwart von 2 Mol Aluminiumchlorid erhält man je nach den Reaktionsbedingungen und der Art der Aufarbeitung 6-Oxy-3-methyl-ω-äthyliden-acetophenon oder 2.6-Dimethyl-chromanon und 7-Oxy-3.4-dimethyl-hydrindon-(1) (v. AUWERS, *A.* **421**, 32; *B.* **54**, 993). p-Kresol-methyläther gibt mit 1 Mol α-Äthyl-crotonsäure-chlorid und 1 Mol Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, zuletzt auf dem Wasserbad 6-Oxy-3-methyl-butyrophenon und geringere Mengen 2.6-Dimethyl-3-äthyl-chromanon (v. AUWERS, *A.* **439**, 146). Gibt bei der Umsetzung mit β.β-Dimethyl-acrylsäure-chlorid und 1 Mol Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natronlauge 6-Oxy-3-methyl-ω-isopropyliden-acetophenon und 2.2.6-Trimethyl-chromanon; führt man die Reaktion in Gegenwart von 2 Mol Aluminiumchlorid ohne Nachbehandlung aus, so erhält man nur 6-Oxy-3-methyl-ω-isopropyliden-acetophenon; bei nachfolgender Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natronlauge bilden sich außerdem 2.2.6-Trimethyl-chromanon und 7-Oxy-3.3.4-trimethyl-hydrindon-(1) (v. AUWERS, *A.* **421**, 42). Liefert mit Cinnamoylchlorid in Schwefelkohlenstoff anfangs in der Kälte, zuletzt bei 50° in Gegenwart von 1 Mol Aluminiumchlorid 6'-Methoxy-3'-methyl-chalkon $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$, in Gegenwart von 2 Mol Aluminiumchlorid 6'-Oxy-3'-methyl-chalkon (SIMONIS, LEAR, *B.* **59**, 2911). Bei der entsprechenden Umsetzung mit Phenylpropiolsäurechlorid erhält man in Gegenwart von 1 Mol Aluminiumchlorid Phenyl-[6-methoxy-3-methyl-benzoyl]-acetylen, in Gegenwart von 2 Mol Aluminiumchlorid β-Chlor-6'-oxy-3'-methyl-chalkon $C_6H_5\cdot CCl:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_3$ (S., L., *B.* **59**, 2912). p-Kresol-methyläther gibt mit Phthalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, zuletzt bei 40—50°, 3.3-Bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-phthalid (WEISS, KNAPP, *M.* **50**, 394).

4-Äthoxy-toluol, Äthyl-p-tolyl-äther, p-Kresol-äthyläther $C_9H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 393; E I 199). *B.* Beim Kochen von p-Kresol mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester in verd. Natronlauge (FINZI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 45; *C.* **1925** I, 2491). Neben anderen Produkten beim Eintragen von Kupferpulver oder Kupfer(I)-chlorid in eine alkoh. Lösung von p-Toluoldiazoniumchlorid und Arsentrichlorid in Alkohol und mehrstündiges Kochen des Reaktionsgemisches mit Natronlauge (FÖLDI, *B.* **56**, 2497). — Kp: 189—191° (FINZI). $D_4^{17,4}$: 0,9509; $n_\alpha^{17,6}$: 1,5018; $n_D^{17,6}$: 1,5058; $n_\beta^{17,6}$: 1,5175; $n_\gamma^{17,6}$: 1,5279 (v. AUWERS, *A.* **422**, 178). — Bei der Einw. auf Triphenylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure bei 75° erhält man Triphenylmethan und ein braunes Öl (HARDY, *Soc.* **1929**, 1008).

[β-Brom-äthyl]-p-tolyl-äther, β-p-Kresoxy-äthylbromid $C_9H_{11}OBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ (H 393). Gibt beim Erhitzen mit 2 Tln. festem Natriumhydroxyd auf 250° bis 300° Vinyl-p-tolyl-äther (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 649).

Isoamyl-p-tolyl-äther $C_{12}H_{18}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-toluol mit Natriumisoamylat-Lösung unter Zusatz von Kupferacetat und Ultraviolett-bestrahlung (ROSENMUND, LUXAT, TIEDEMANN, *B.* **56**, 1955). — Kp: 232—235°.

Vinyl-p-tolyl-äther $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von [β-Brom-äthyl]-p-tolyl-äther mit 2 Tln. festem Natriumhydroxyd auf 250—300° (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 649). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 177—180°. D_{20}^{20}: 0,975. n_D^{20}: 1,513. — Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 230° oder bei längerem Kochen p-Kresol und teerige Produkte.

Allyl-p-tolyl-äther $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ (H 394; E I 200). *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Umsetzung von p-Kresol-natrium mit Allylbromid in Methanol, zuletzt bei Siedetemperatur (CLAISEN, *A.* **442**, 224).

Phenyl-p-tolyl-äther, 4-Methyl-diphenyläther $C_{13}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 394; E I 200). Kp_{11}: 138—140° (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **117**, 358). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. — Gibt mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid 4-p-Kresoxy-benzophenon.

[2-Nitro-phenyl]-p-tolyl-äther, 2'-Nitro-4-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 394; E I 200). Zur Bildung aus p-Kresol-kalium und 2-Brom-1-nitro-benzol vgl. MAYER, KRIEGER, *B.* **55**, 1661. — Prismen (aus Alkohol). F: 48—48,5°. Kp_{17-18}: 230—232°.

Di-p-tolyläther, Di-p-kresyläther, 4.4'-Dimethyl-diphenyläther $C_{14}H_{14}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2O$ (H 394; E I 200). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 4-Brom-toluol mit alkoh. Kalilauge und etwas Kupferpulver im Rohr auf 200° (REILLY, DRUMM, *Soc.* **1927**, 2817). — Darstellung durch Erhitzen von 4-Brom-toluol mit p-Kresol-kalium, Kupferpulver und überschüssigem p-Kresol auf 200—240°: REILLY, DRUMM, BARRETT, *Soc.* **1927**, 69. — Sehr leicht löslich in Aceton, Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser (R., D., B.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 40° Diphenyläther-dicarbonsäure-(4.4') (R., D., B.). Gibt beim Behandeln mit Stickstoffdioxyd in Benzol oder mit Salpetersäure (D: 1,5) bei —10° bis —5° 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol und geringere Mengen 2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyläther; bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig unterhalb 30° entstehen 2-Nitro-4.4'-dimethyl-diphenyläther, 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol und geringere Mengen 3-Nitro-4-oxy-toluol, während man bei der Einw. eines Gemisches von Salpetersäure (D: 1,5) und 98%iger Schwefelsäure 2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyläther und 2.6.2'.6'-Tetranitro-4.4'-dimethyl-diphenyläther(?) erhält (R., D., B., *Soc.* **1927**, 70). Liefert bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff mit Benzoylchlorid 9-Phenyl-2.7-dimethyl-xanthydrol und andere Produkte, mit Acetylchlorid 6-p-Kresoxy-3-methyl-acetophenon, mit Phthalsäureanhydrid 6'-p-Kresoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (R., D., *Soc.* **1927**, 2816, 2818, 2819; **1930**, 455).

β.β'-Di-p-kresoxy-diäthylsulfid $C_{18}H_{22}O_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus β.β'-Dichlor-diäthylsulfid und p-Kresol in siedender alkoholischer Natronlauge (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **42**, 1219, 1220). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78° (korr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

β.β'-Di-p-kresoxy-diäthylsulfon $C_{18}H_{22}O_4S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Aus β.β'-Dichlor-diäthylsulfon und p-Kresol in siedender alkoholischer Natronlauge (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **42**, 1219, 1220). — Rosa Blättchen (aus Alkohol). F: 120° (korr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

[γ-Oxy-propyl]-p-tolyl-äther, Trimethylenglykol-mono-p-tolyläther, γ-p-Kresoxy-propylalkohol $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von p-Kresol mit Trimethylenchlorhydrin in wäßr. Natronlauge (POWELL, JOHNSON, *Am. Soc.* **46**, 2863). — Krystalle. F: 21—22°. Kp_{39}: 171°.

β.β'-Di-p-kresoxy-isopropylchlorid, 2-Chlor-1.3-di-p-kresoxy-propan $C_{17}H_{19}O_2Cl = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2)_2CHCl$ (H 395). *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol Glycerin-α.α'-di-p-tolyläther mit 4 Mol Phosphoroxychlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (BOYD, LADHAMS, *Soc.* **1928**, 220). — Krystalle (aus Alkohol). F: 73°.

γ.γ'-Di-p-kresoxy-dipropylsulfid $C_{20}H_{26}O_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Beim Erhitzen von γ.γ'-Dichlor-dipropylsulfid mit p-Kresol und Natriumäthylat auf 180° (BENNETT, HOCK, *Soc.* **127**, 2675). — F: 50—52.

Glycerin-α.α'-di-p-tolyläther, β.β'-Di-p-kresoxy-isopropylalkohol $C_{17}H_{20}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot OH$ (H 395). Gibt mit Phosphoroxychlorid und Pyridin in Äther oder Chloroform je nach den Mengenverhältnissen und Reaktionsbedingungen Phosphorsäure-bis-[β.β'-di-p-kresoxy-isopropylester] und eine bei 205—207° schmelzende, phosphorhaltige Substanz, Glycerin-α.α'-di-p-tolyläther-β-phosphat oder β.β'-Di-p-kresoxy-isopropylchlorid und geringere Mengen N-[β.β'-Di-p-kresoxy-isopropyl]-pyridiniumchlorid (BOYD, LADHAMS, *Soc.* **1928**, 218).

Phosphorsäure-mono-[β.β'-di-p-kresoxy-isopropylester], Mono-[β.β'-di-p-kresoxy-isopropyl]-phosphat, Glycerin-α.α'-di-p-tolyläther-β-phosphat $C_{17}H_{21}O_6P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2)_2CH\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von 4 Mol Phosphoroxychlorid und überschüssigem Pyridin auf Glycerin-α.α'-di-p-tolyläther in Chloroform bei 0° (BOYD, LADHAMS, *Soc.* **1928**, 218). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 158°. Löslich in Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in verd. Ammoniak; konzentrierte ammoniakalische Lösungen sind seifig. — Wird beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure, aber nicht beim Kochen mit wäßr. Natronlauge verseift.

Phosphorsäure-bis-[β.β'-di-p-kresoxy-isopropylester], Bis-[β.β'-di-p-kresoxy-isopropyl]-phosphat $C_{34}H_{39}O_8P = [(CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2)_2CH\cdot O]_2PO(OH)$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Phosphoroxychlorid auf Glycerin-α.α'-di-p-tolyläther in Pyridin, zuletzt auf dem Wasserbad (BOYD, LADHAMS, *Soc.* **1928**, 219). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 160°. Unlöslich in Wasser und in Natronlauge. — Wird beim Kochen mit alkoh. Natronlauge nicht hydrolysiert.

[γ-Acetyl-propyl]-p-tolyl-äther, Methyl-[γ-kresoxy-propyl]-keton $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-[β-p-Kresoxy-äthyl]-acetessigsäureäthylester (S. 381) mit alkoh. Natronlauge (LAFORGE, *Am. Soc.* **50**, 2473). — Krystalle. Kp_{16}: ca. 175°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Oxim $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Krystalle (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 54° (LAFORGE, *Am. Soc.* **50**, 2473). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig in Alkohol 1-p-Kresoxy-4-amino-pentan.

Semicarbazon $C_{13}H_{19}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (LAFORGE, *Am. Soc.* **50**, 2473).

Orthoameisensäure-tri-p-tolylester, Tri-p-tolyl-orthoformiat, Tri-p-kresoxy-methan $C_{22}H_{22}O_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_3CH$ (H 397). *B.* In geringer Ausbeute beim Leiten von Chloroformdampf über p-Kresol-kalium bei 108° (DRIVER, *Am. Soc.* **46**, 2092). — Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, ziemlich leicht in Aceton und Ligroin, löslich in Alkohol. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Wird von siedender neutraler Permanganat-Lösung nur langsam oxydiert. Zersetzt sich bei der Einw. von konz. Salpetersäure. Beim Kochen mit Alkalilaugen erfolgt keine Hydrolyse.

Essigsäure-p-tolylester, p-Tolylacetat, p-Kresylacetat $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 397; E I 201). *B.* Durch Erwärmen von p-Kresol mit Eisessig und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (v. AUWERS, ANSCHÜTZ, *B.* **54**, 1553). — D_4^{17}: 1,0512; n_D^{17}: 1,5026 (VANDERSTICHELE, *Soc.* **123**, 1228). — Lagert sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 110—120° in 6-Oxy-3-methyl-acetophenon um (v. AU., A.; WITTIG, *B.* **57**, 90; ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 83). Liefert beim Erhitzen mit Natrium auf dem Wasserbad hauptsächlich p-Kresol, Essigsäure, Äthylacetat und Aceton, geringere Mengen 2.6-Dimethyl-chromon und 8-Oxy-2.5-dimethyl-xanthon(?) sowie geringe Mengen 6-Oxy-3-methylbenzoesäure (HALL, *Soc.* **125**, 2267). Gibt bei mehrtägiger Einw. von überschüssiger Chlorsulfonsäure bei 15° p-Kresol-disulfochlorid-(2.6) (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2390).

Chloressigsäure-p-tolylester, p-Tolyl-chloracetat $C_9H_9O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (H 397). *B.* Zur Bildung durch Erhitzen von p-Kresol mit Chloracetylchlorid (H 397) vgl. MAMELI, *G.* **56**, 764, 765. Durch Erhitzen von p-Kresol mit Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther (VANDERSTICHELE, *Soc.* **123**, 1226; vgl. CROMPTON, V., *Soc.* **117**, 691). — F: 32° (M.). D_4^{35}: 1,1840; n_D^{35}: 1,5150 (V., *Soc.* **123**, 1228). — Verhalten gegen Aluminiumchlorid in Gegenwart von Phenylacetat, Mesitylacetat und Mesitol-methyläther: v. AUWERS, MAUSS, *A.* **464**, 303, 306, 307.

Dichloressigsäure-p-tolylester, p-Tolyl-dichloracetat $C_9H_8O_2Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther bei gewöhnlicher Temperatur und Behandeln des Reaktionsprodukts mit p-Kresol (CROMPTON, TRIFFITT, *Soc.* **119**, 1875). — F: 58°; gibt mit Chlorbromessigsäure-p-tolylester keine Schmelzpunktsdepression (C., T.). D_4^{65}: 1,2381; n_D^{65}: 1,5027 (VANDERSTICHELE, *Soc.* **123**, 1228).

Trichloressigsäure-p-tolylester, p-Tolyl-trichloracetat $C_9H_7O_2Cl_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von Trichloracetonitril auf p-Kresol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol oder Chlorbenzol unter Durchleiten von Chlorwasserstoff bei ca. 50—60° (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] **123**, 274). Bildet sich neben anderen Produkten bei der analogen Umsetzung von p-Kresol-methyläther mit Trichloracetonitril in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther (H., F., *B.* **60**, 1768). — Krystalle (aus Petroläther). F: 68—69°.

Bromessigsäure-p-tolylester, p-Tolyl-bromacetat $C_9H_9O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von p-Kresol mit 2 Tln. Bromacetylbromid auf 150° (WITTIG, *A.* **446**, 192). — Kp_{60}: 180—181°. — Lagert sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 125° in ω-Brom-6-oxy-3-methyl-acetophenon um.

Chlorbromessigsäure-p-tolylester $C_9H_8O_2ClBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHClBr$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther bei gewöhnlicher Temperatur und Behandlung des Reaktionsprodukts mit p-Kresol (CROMPTON, TRIFFIT, *Soc.* **119**, 1875). — F: 58°; gibt mit Dichloressigsäure-p-tolylester keine Schmelzpunktsdepression (C., T.). D_4^{20}: 1,4626; n_D^{20}: 1,5242 (VANDERSTICHELE, *Soc.* **123**, 1228).

Thioessigsäure-O-p-tolylester $C_9H_{10}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CS \cdot CH_3$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{25-26}: 109—110° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 69; *C.* **1927** I, 1300).

β-Brom-propionsäure-p-tolylester, p-Tolyl-[β-brom-propionat] $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erwärmen von p-Kresol mit 2 Tln. β-Brom-propionylchlorid auf dem Wasserbad (KROLLPFEIFFER, SCHULTZE, *B.* **57**, 601). — Öl. Kp_{14}: 162°. — Liefert mit 2 Tln. Aluminiumchlorid beim Erhitzen auf 120° ω-Brom-6-oxy-3-methyl-propiophenon, beim Erhitzen auf 160—170° 7-Oxy-4-methyl-hydrindon-(1).

Buttersäure-p-tolylester, p-Tolylbutyrat $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von p-Kresol mit Buttersäure und Phosphoroxychlorid (v. AUWERS, LÄMMERHIRT, *B.* **53**, 436). — Dickflüssiges Öl. Kp: 241—244° (v. AU., L.). — Lagert sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120—130° in 6-Oxy-3-methyl-butyrophenon um (v. AU., L.; v. AU., *A.* **439**, 147). — Verwendung in der Riechstoffindustrie: BURGER, *Riechstoffind.* **1926**, 132; *C.* **1926** II, 2124.

n-Capronsäure-p-tolylester, p-Tolyl-n-capronat $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Flüssigkeit. Kp_{14}: 142—143° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 83). — Lagert sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120° in 6-Oxy-3-methyl-caprophenon um.

Diäthylbromessigsäure-p-tolylester $C_{13}H_{17}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CBr(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Kresol mit 1 Mol Diäthylbromacetylbromid auf 130° (v. AUWERS, *A.* **439**, 148). — Kp_{15}: 167—168°. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° bis 150° 2.6-Dimethyl-3-äthyl-chromanon und 7-Oxy-3.4-dimethyl-2-äthyl-hydrindon-(1).

Önanthsäure-p-tolylester, p-Tolylönanthat $C_{14}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Kp_{17}: 168° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 83). — Lagert sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120° in n-Hexyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton um.

Caprylsäure-p-tolylester, p-Tolylcaprylat $C_{15}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Kp_{12}: 175° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 84). — Lagert sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100° in n-Heptyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton um.

Crotonsäure-p-tolylester, p-Tolylcrotonat $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1 Mol p-Kresol mit 1,1 Mol Crotonoylchlorid (v. AUWERS, *A.* **421**, 36). — Öl von angenehmem Geruch. Kp_{27}: 153—155°. D_4^{20}: 1,059. n_D^{20}: 1,5138. — Lagert sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120° in 7-Oxy-3.4-dimethyl-hydrindon-(1) um.

α-Äthyl-crotonsäure-p-tolylester $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Kresol mit α-Äthyl-crotonsäurechlorid auf 130—140° (v. AUWERS, *A.* **439**, 149). — Kp_{12}: 144—146°. $D_4^{14,6}$: 1,0134. $n_\alpha^{14,6}$: 1,5111; $n_{He}^{14,6}$: 1,5157; $n_\beta^{14,6}$: 1,5268; $n_\gamma^{14,6}$: 1,5368. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130—140° in der Hauptsache 7-Oxy-3.4-dimethyl-2-äthyl-hydrindon-(1); bei einem Versuch wurden auch geringe Mengen 2.6-Dimethyl-3-äthyl-chromanon erhalten.

Oxalsäure-di-p-tolylester, Di-p-tolyloxalat $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 398; E I 201). *B.* Zur Bildung aus p-Kresol und Oxalsäure durch Einw. von Phosphoroxychlorid in Pyridin vgl. FEIGL, KOBILIANSKY, *B.* **58**, 1488. Durch Einw. von Oxalylchlorid auf p-Kresol in Gegenwart von Natrium in Äther (MIKŠIĆ, PINTEROVIĆ, *J. pr.* [2] **119**, 234). — F: 148° (M., P.), 147° (F., K.).

Oxalsäure-p-tolylester-chlorid $C_9H_7O_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot COCl$. *B.* Aus 1 Mol p-Kresol und 1¹/₄ Mol Oxalylchlorid in Äther (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* **54**, 1216). — Gelbes Öl. Erstarrt beim Abkühlen. Kp_{13}: 115°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure und geringere Mengen 6-Oxy-3-methyl-benzoylameisensäure.

Bernsteinsäure-di-p-tolylester, Di-p-tolylsuccinat $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 398). Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (FRIES, *A.* **442**, 269). Ziemlich leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol, schwer in Benzin. — Liefert beim Erhitzen mit 20 Tln. Aluminiumchlorid auf 130° 1.2-Bis-[6-oxy-3-methyl-benzoyl]-äthan.

α.α'-Dibrom-bernsteinsäure-di-p-tolylester $C_{18}H_{16}O_4Br_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man schmilzt 1 Tl. α.α'-Dibrom-bernsteinsäure[1]) und 2 Tle. p-Kresol zusammen und fügt allmählich 2 Tle. Phosphoroxychlorid hinzu (FRIES, *A.* **442**, 271). — Nadeln (aus Eisessig). F: 167°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin. — Verharzt bei der Einw. von Aluminiumchlorid.

Kohlensäure-di-p-tolylester, Di-p-tolylcarbonat $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot O)_2CO$ (H 398; E I 201). Zur Bildung durch Einw. von Phosgen auf Alkalisalze des p-Kresols vgl. noch COPISAROW, *Soc.* **1929**, 251. — Liefert mit Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff Bis-[2-brom-4-methyl-phenyl]-carbonat und Bis-[3-brom-4-methyl-phenyl]-carbonat (GRIFFITH, *Soc.* **125**, 2626, 2627).

Chlorameisensäure-p-tolylester, p-Tolylchlorformiat $C_8H_7O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot COCl$ (H 398). *B.* Durch Einleiten von Phosgen in eine Lösung von p-Kresol in verd. Natronlauge unterhalb 10° (COPISAROW, *Soc.* **1929**, 253).

Carbamidsäure-p-tolylester, p-Tolylcarbamat $C_8H_9O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt bei 154° zu einer trüben Flüssigkeit (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 168).

Allophansäure-p-tolylester, p-Tolylallophanat $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 201). Nadeln (aus Methanol). Schmilzt bei 199—200° zu einer trüben Flüssigkeit (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 168). Unlöslich in Petroläther, löslich in Benzol und Methanol.

Carbhydroxamsäure-p-tolylester $C_8H_9O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* Analog Carbhydroxamsäurephenylester (S. 157) (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* **47**, 2607). — F: 99°.

p-Kresoxyessigsäure, O-p-Tolyl-glykolsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 398; E I 201). Darstellung aus p-Kresol und Chloressigsäure in Gegenwart von Alkali: HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1537; MAMELI, *G.* **56**, 762; BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045. — F: 135° (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 655; H., ST.; M.), 135—136° (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 296), 136,2° (TANAKA, KOBAYASHI, *J. Fac. Eng. Tokyo Univ.* **17**, 130; *C.* **1928** I, 1344). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $7,0\times 10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 296; BE., ROLLMANN, *B.* **62**, 2695). — Wird bei der Wasserdampfdestillation oder beim Kochen mit verd. Mineralsäuren leichter als o-Kresoxyessigsäure und schwerer als m-Kresoxyessigsäure hydrolysiert (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1538). — Ammoniumsalz $NH_4C_9H_9O_3$. Zersetzt sich bei 177° (H., ST.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. bei diesem, Syst. Nr. 4013.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 202). *B.* Aus p-Kresoxyessigsäure und alkoh. Salzsäure (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 655).

Chlorid, p-Kresoxyacetylchlorid $C_9H_9O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot COCl$ (E I 202). *B.* Durch Erwärmen von p-Kresoxyessigsäure mit Thionylchlorid (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1538; MAMELI, *G.* **56**, 763). — F: 23° (M.), 17,9° (H., ST.). Kp_{10}: 124° (H., ST.; M.).

Amid, p-Kresoxy-acetamid $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 399; E I 202). *B.* Aus dem Äthylester und wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 655, 656). Durch Erwärmen des Chlorids mit Ammoniumcarbonat (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1539). — F: 119° (H., ST.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Methanol und Benzol (H., ST.). — Wird durch siedendes Wasser langsam hydrolysiert (H., ST.).

Nitril, p-Kresoxyacetonitril $C_9H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CN$ (H 399). *B.* Beim Erhitzen des Amids mit Phosphorpentoxyd (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1540). — F: 40° (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 656), 38—39° (H., ST.). Kp_{28}: 148—149° (P., A.); Kp_{10}: 136° (H., ST.). — Zersetzt sich bei längerem Kochen oder bei längerem Erhitzen in Diisoamyläther-Lösung (P., A.). Gibt beim Kochen mit Natronlauge p-Kresoxyessigsäure (H., ST.).

β-p-Kresoxy-propionsäure, O-p-Tolyl-hydracrylsäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der β-Brom-propionsäure und p-Kresol-natrium (KROLLPFEIFFER, SCHULTZE, *B.* **57**, 207). Bei der Oxydation von γ-p-Kresoxy-propylalkohol mit Permanganat in wäßr. Magnesiumsulfat-Lösung (POWELL, JOHNSON, *Am. Soc.* **46**, 2863). — Nadeln (aus Wasser). F: 147—148° (K., SCH.). — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, besser beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Benzol oder beim Destillieren mit Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck 6-Methyl-chromanon (K., SCH.; P., J.).

Amid $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen der Säure mit Thionylchlorid und Behandeln des erhaltenen Chlorids mit konz. Ammoniak (POWELL, JOHNSON, *Am. Soc.* **46**, 2863). — Nadeln (aus Wasser). F: 128°.

---

[1]) Aus dem Original geht nicht hervor, welche der stereoisomeren Dibrombernsteinsäuren angewandt wurde.

γ-p-Kresoxy-buttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-[β-p-Kresoxy-äthyl]-acetessigsäure-äthylester mit alkoh. Natronlauge, neben Methyl-[γ-p-kresoxy-propyl]-keton (LA FORGE, *Am. Soc.* **50**, 2473). — Krystalle (aus 40%igem Alkohol). F: 84—85°.

β-p-Kresoxy-crotonsäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *B.* **53**, 286). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich von 145° an unter Gasentwicklung, schmilzt bei 159—160°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Benzol und siedendem Alkohol. — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Benzol geringe Mengen 2.6-Dimethyl-chromon.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von p-Kresol-natrium auf β-Chlor-crotonsäure-äthylester oder β-Chlor-isocrotonsäure-äthylester (E II 3, 396, 397) (RUHEMANN, *B.* **53**, 286). — Öl. Kp_{14}: 152—153°. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge β-p-Kresoxy-crotonsäure und wenig p-Kresol.

Di-p-kresoxyessigsäure-äthylester $C_{18}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Dichloressigsäure mit 1 Mol Natriumäthylat und 2 Mol p-Kresol-natrium in siedendem Alkohol und Veresterung der erhaltenen Di-p-kresoxyessigsäure mit alkoh. Schwefelsäure (SCHEIBLER, BAUMANN, *B.* **62**, 2063). — Rotgelbes Öl. Kp_6: 186—187°.

Di-p-kresoxyacetylchlorid $C_{16}H_{15}O_3Cl = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CH \cdot COCl$. *B.* Aus Di-p-kresoxy-malonsäure durch Kochen mit Thionylchlorid in Äther und Erhitzen des entstandenen Monochlorids auf 120° im Hochvakuum (SCHEIBLER, BAUMANN, *B.* **62**, 2064). — Rotgelbes Öl. — Gibt bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge nicht näher beschriebene Di-p-kresoxyessigsäure.

Di-p-kresoxy-malonsäure $C_{17}H_{16}O_6 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (SCHEIBLER, BAUMANN, *B.* **62**, 2063). — Nadeln (aus Petroläther). F: 160° (Zers.). Sehr schwer löslich in Ligroin und Toluol, leicht in Methanol, Chloroform und Aceton.

Diäthylester $C_{21}H_{24}O_6 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dibrommalonsäure-diäthylester und p-Kresol-natrium in siedendem Alkohol (SCHEIBLER, BAUMANN, *B.* **62**, 2063). — Tafeln (aus Methanol). F: 62—63°. $Kp_{0,8}$: 203—205°.

γ-p-Kresoxy-α-acetyl-buttersäure-äthylester, α-[β-p-Kresoxy-äthyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{15}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumacetessigester und β-p-Kresoxy-äthylbromid in Alkohol (LA FORGE, *Am. Soc.* **50**, 2472). — Kp: 202—204° (unkorr.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge Methyl-[γ-p-kresoxy-propyl]-keton und γ-p-Kresoxy-buttersäure.

[δ-Amino-n-amyl]-p-tolyl-äther, 1-p-Kresoxy-4-amino-pentan $C_{12}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Methyl-[γ-p-kresoxy-propyl]-ketoxim (S. 378) mit Natriumamalgam in Alkohol oder in Alkohol + Eisessig (LA FORGE, *Am. Soc.* **50**, 2473). — Kp_{760}: 280—283° (unkorr.). — Bildet an der Luft ein krystallinisches Carbonat. Liefert beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure im Rohr auf 100° 2-Methyl-pyrrolidin. — Hydrochlorid. Etwas hygroskopische Krystalle.

Schwefelsäure-mono-p-tolylester, Mono-p-tolylsulfat, p-Tolylschwefelsäure, p-Kresylschwefelsäure $C_7H_8O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3H$ (H 401). *V.* In den Gonaden der Qualle Rhizostoma Cuvieri (HAUROWITZ, *H.* **122**, 152). — *B.* Aus p-Kresol und Anhydro-pyridinschwefelsäure in Chloroform (NEUBERG, SIMON, *Bio. Z.* **156**, 368). — Das Kaliumsalz wird durch Sulfatase aus Aspergillus oryzae (Takadiastase) (N., LINHARDT, *Bio. Z.* **142**, 192, 193) und aus Nieren, Muskeln und Gehirn von Kaninchen und Meerschweinchen (N., S., *Bio. Z.* **156**, 370) in p-Kresol und Schwefelsäure gespalten; Geschwindigkeit der Spaltung durch Takadiastase bei 37°: N., Li. — Kaliumsalz $KC_7H_7O_4S$. Löst sich in Wasser bei 17° zu 10%; sehr leicht löslich in 5% Wasser enthaltendem Aceton, sehr schwer in kaltem Alkohol und Aceton (BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* **1926**, 688).

Phosphorigsäure-tri-p-tolylester, Tri-p-tolylphosphit, Tri-p-kresoxyphosphin $C_{21}H_{21}O_3P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3P$ (H 401; E I 202). Liefert beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat die Hydrazinsalze des p-Kresols und der phosphorigen Säure (STRECKER, HEUSER, *B.* **57**, 1371).

Phosphorsäure-tri-p-tolylester, Tri-p-tolylphosphat, Tri-p-kresylphosphat $C_{21}H_{21}O_4P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PO$ (H 401; E I 203). *B.* Aus p-Kresol und Phosphoroxychlorid in Gegenwart von etwas Magnesium bei 80—130° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P.

367954; *C.* **1923** II, 915; *Frdl.* **14**, 695). — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Toluol bei 106° p-Kresol und Triphenylphosphinoxyd, mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther + Toluol bei 95° p-Kresol und eine phosphorhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 148° (GILMAN, VERNON, *Am. Soc.* **48**, 1066).

Phosphorsäure - p - tolylester - dichlorid, p - Kresoxy - phosphoroxydichlorid $C_7H_7O_2Cl_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot POCl_2$ (H 401). Kp_{12}: 145—150° (AUTENRIETH, BÖLLI, *B.* **58**, 2146). — Ziemlich beständig gegen kaltes Wasser; wird durch siedendes Wasser unter Bildung von p-Kresol, Phosphorsäure und Salzsäure hydrolysiert (AU., B., *B.* **58**, 2145).

Phosphorsäure - p - tolylester - N.N′- äthylendiamid, p-Tolyloxy-oxo-tetrahydrodiazphospholium $C_9H_{13}O_2N_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO{<}\begin{matrix}NH\cdot CH_2\\ NH\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus Phosphorsäure-p-tolylester-dichlorid und Äthylendiamin in wäßr. Lösung (AUTENRIETH, BÖLLI, *B.* **58**, 2148). — Mikrokrystallines Pulver. F: 204°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

„Di - p - tolyloxy - dioxo - tetrahydrotetrazdiphosphinium" $C_{14}H_{18}O_4N_4P_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO{<}\begin{matrix}NH\cdot NH\\ NH\cdot NH\end{matrix}{>}PO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem entsprechenden Phenol-Derivat (S. 167) (AUTENRIETH, BÖLLI, *B.* **58**, 2148). — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 168°. Sehr schwer löslich in geschmolzenem Naphthalin, ziemlich leicht in siedendem Eisessig.

Thiophosphorsäure-O.O-diphenylester-O-p-tolylester, O.O-Diphenyl-O-p-tolyl-thiophosphat $C_{19}H_{17}O_3SP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PS(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol Thiophosphorsäure-O-p-tolylester-dichlorid mit 3 Mol Natriumphenolat auf 180° (AUTENRIETH, MEYER, *B.* **58**, 845). — Krystalle (aus Alkohol). F: 69°.

Thiophosphorsäure -O- phenylester -O.O- di -p- tolylester, O-Phenyl -O.O- di-p-tolyl-thiophosphat $C_{20}H_{19}O_3SP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PS \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-O.O-di-p-tolylester-chlorid und Natriumphenolat bei 180° (AUTENRIETH, MEYER, *B.* **58**, 845). — Prismen (aus Alkohol). F: 54°.

Thiophosphorsäure -O.O.O- tri -p- tolylester, O.O.O - Tri - p - tolyl - thiophosphat $C_{21}H_{21}O_3SP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PS$ (E I 203). *B.* Durch Kochen von 4 Mol p-Kresol mit 1 Mol Thiophosphorsäuretrichlorid in 25%iger Natronlauge (AUTENRIETH, MEYER, *B.* **58**, 844). — F: 87°. — Ist gegen wäßr. Alkalien und Säuren beständig, wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge verseift.

Thiophosphorsäure - O.O - di - p - tolylester - chlorid $C_{14}H_{14}O_2ClSP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PSCl$ (H 402; E I 203). *B.* Neben Thiophosphorsäure-O-p-tolylester-dichlorid beim Schütteln von 2,5 Mol p-Kresol mit 1 Mol Thiophosphorsäuretrichlorid in überschüssiger 10%iger Natronlauge (AUTENRIETH, MEYER, *B.* **58**, 844). — Krystalle (aus Alkohol). F: 53°. — Ist gegen Wasser und wäßr. Alkalien sehr beständig.

Thiophosphorsäure -O-p- tolylester - dichlorid $C_7H_7OCl_2SP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PSCl_2$ (E I 203). *B.* Neben Thiophosphorsäure-O.O-di-p-tolylester-chlorid beim Schütteln von 2,5 Mol p-Kresol mit 1 Mol Thiophosphorsäuretrichlorid in überschüssiger 10%iger Natronlauge (AUTENRIETH, MEYER, *B.* **58**, 844). — Kp_{12}: 138°. — Ist gegen Wasser und wäßr. Alkalien sehr beständig (AU., M., *B.* **58**, 845). Liefert bei allmählichem Erhitzen mit 2 Mol o-Phenylendiamin auf 180° Thiophosphorsäure-O-p-tolylester-N.N′-o-phenylendiamid (AU., M., *B.* **58**, 849).

Thiophosphorsäure-O.O-di-p-tolylester - amid $C_{14}H_{16}O_2NSP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PS \cdot NH_2$ (H 402). Vgl. dazu AUTENRIETH, MEYER, *B.* **58**, 844.

Thiophosphorsäure-O-p-tolylester-diamid $C_7H_{11}ON_2SP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PS(NH_2)_2$. *B.* Durch Schütteln von Thiophosphorsäure-O-p-tolylester-dichlorid mit konz. Ammoniak (STRECKER, HEUSER, *B.* **57**, 1372). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84°.

Thiophosphorsäure-O-p-tolylester-dihydrazid $C_7H_{13}ON_4SP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PS(NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Verreiben von Thiophosphorsäure-O-p-tolylester-dichlorid mit Hydrazinhydrat (STRECKER, HEUSER, *B.* **57**, 1372). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106°.

Orthokieselsäure - tetra -p- tolylester, Tetra -p- tolyl - orthosilikat $C_{28}H_{28}O_4Si = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_4Si$ (H 402). Liefert beim Kochen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Toluol p-Kresol und eine kompliziert zusammengesetzte Siliciumverbindung; reagiert ähnlich mit Benzylmagnesiumchlorid (GILMAN, VERNON, *Am. Soc.* **48**, 1065). [OSTERTAG]

Substitutionsprodukte des p-Kresols.

3-Chlor-4-oxy-toluol, 2-Chlor-p-kresol C_7H_7OCl, s. nebenstehende Formel (H 402). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von 3 Mol p-Kresol mit 1 Mol Selenylchlorid $SeOCl_2$ in Chloroform (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3268). — Kp_{760}: 196° (M., B.); Kp_{710}: 194—196° (PUMMERER, MELAMED, PUTTFARCKEN, *B.* **55**, 3130). — Geschwindigkeit der Hydrierung beim Schütteln mit Wasserstoff in Kalilauge bei Gegenwart von Nickel: KELBER, *B.* **54**, 2259.

3-Chlor-4-acetoxy-toluol, [2-Chlor-4-methyl-phenyl]-acetat $C_9H_9O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Flüssigkeit. Kp_{760}: 238° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 84). — Liefert beim Verbacken mit Aluminiumchlorid bei 120° 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon (R., SCH.). Beim Erhitzen mit Benzoesäure-p-tolylester und Aluminiumchlorid auf 150° entstehen 6-Oxy-3-methyl-acetophenon, 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon, 6-Oxy-3-methyl-benzophenon und 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-benzophenon (R., SCH., *A.* **460**, 74, 96; v. AUWERS, MAUSS, *A.* **464**, 304); bei Verwendung von nicht ganz frischem Aluminiumchlorid wird außerdem [2-Chlor-4-methyl-phenyl]-benzoat gebildet (v. AU., M., *A.* **464**, 308).

3-Chlor-4-propionyloxy-toluol, [2-Chlor-4-methyl-phenyl]-propionat $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_{760}: 248° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 84). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120° 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-propiophenon.

3-Chlor-4-butyryloxy-toluol, [2-Chlor-4-methyl-phenyl]-butyrat $C_{11}H_{13}O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_{760}: 260° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 85). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120° 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-butyrophenon.

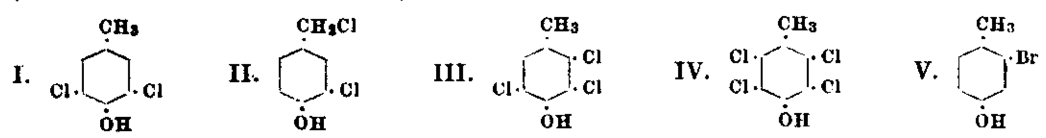
ω-Chlor-4-methoxy-toluol, 4-Methoxy-1-chlormethyl-benzol, 4-Methoxy-benzylchlorid, Anisylchlorid $C_8H_9OCl = CH_2Cl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 403; E I 204). Verwandelt sich beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß langsam in eine glasartige, in allen Lösungsmitteln unlösliche rote Masse (ANGELI, POGGI, *R. A. L.* [6] **7**, 968). Gibt beim Erwärmen mit Anisol 4.4'-Dimethoxy-diphenylmethan (STEPHEN, SHORT, GLADDING, *Soc.* **117**, 513).

Kohlensäure-bis-[4-chlormethyl-phenylester], Bis-[4-chlormethyl-phenyl]-carbonat $C_{15}H_{12}O_3Cl_2 = (CH_2Cl\cdot C_6H_4\cdot O)_2CO$. *B.* Neben anderen Produkten beim Leiten der berechneten Menge Chlor in geschmolzenes Di-p-tolyl-carbonat bei 120—130° (PUMMERER, PUTTFARCKEN, SCHOPFLOCHER, *B.* **58**, 1819). — Tafeln (aus Petroläther). F: 95°. Schwer löslich in Alkohol und Petroläther, sehr leicht löslich in Äther, Essigester, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit p-Kresolnatrium zum Sieden 6.4'-Dioxy-3-methyl-diphenylmethan.

3.5-Dichlor-4-oxy-toluol, 2.6-Dichlor-p-kresol $C_7H_6OCl_2$, Formel I. *B.* Bei der Reduktion von 3.5-Dichlor-1-brom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) mit Zinkstaub und Chlorwasserstoff (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 18). — Aufeinanderfolgendes Zugeben von Brom und Wasser zu der Lösung in Eisessig ergibt 3.5-Dichlor-1-brom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (F., OE., *A.* **462**, 17).

Dichlor-methylchinitrol aus 2.6-Dichlor-p-kresol $C_7H_5O_3NCl_2 = CH_3\cdot(NO_2)C<^{CH:CCl}_{CH:CCl}>CO$ (H 403). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1, 6.

3.ω-Dichlor-4-oxy-toluol, 2.4¹-Dichlor-p-kresol, 3-Chlor-4-oxy-benzylchlorid $C_7H_6OCl_2$, Formel II. *B.* Aus 2-Chlor-phenol durch Einw. von Formaldehyd und Salzsäure (I. G. Farbenind., D.R.P. 494803; *C.* **1930** II, 466; *Frdl.* **16**, 364). — F: 112°.



Kohlensäure-bis-[4-dichlormethyl-phenylester], Bis-[4-dichlormethyl-phenyl]-carbonat $C_{15}H_{10}O_3Cl_4 = (CHCl_2\cdot C_6H_4\cdot O)_2CO$ (E I 204). Zur Bildung aus Di-p-tolyl-carbonat und der berechneten Menge Chlor bei 170—180° nach RASCHIG vgl. SHOESMITH, *Soc.* **123**, 2699, 2701. — Gibt beim Kochen mit 80%iger Ameisensäure oder einem Gemisch aus 80%iger Ameisensäure und wasserfreier Oxalsäure oder mit Natriumacetat in alkoh. Lösung 4-Oxy-benzaldehyd.

2.3.5-Trichlor-4-oxy-toluol, 2.3.6-Trichlor-p-kresol $C_7H_5OCl_3$, Formel III.

Trichlor-methylchinitrol aus 2.3.6-Trichlor-p-kresol $C_7H_4O_3NCl_3 = CH_3\cdot(NO_2)C<^{CCl:CCl}_{CH:CCl}>CO$ (H 404). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1, 6.

Bezifferung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 368.

2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-toluol, 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol $C_7H_4OCl_4$, Formel IV auf S. 383.

Tetrachlor-methylchinitrol aus 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol $C_7H_3O_3NCl_4$ = $CH_3\cdot(NO_2)C<^{CCl:CCl}_{CCl:CCl}>CO$ (H 405). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1, 6.

2-Brom-4-oxy-toluol, 3-Brom-p-kresol C_7H_7OBr, Formel V auf S. 383 (H 405). *B.* Durch Verkochen von diazotiertem 2-Brom-4-amino-toluol in schwefelsaurer Lösung und sofortige Destillation des Reaktionsprodukts mit überhitztem Wasserdampf (LUCAS, SCUDDER, *Am. Soc.* **50**, 247). Aus diazotiertem 4-Oxy-2-amino-toluol durch Behandeln mit Kupfer(I)-bromid und Bromwasserstoffsäure in der Siedehitze (PUMMERER, MELAMED, PUTTFARCKEN, *B.* **55**, 3128). — Nadeln (aus Petroläther). F: 55,2—55,4° (korr.) (L., S.), 54—55° (P., M., P.). Kp: 245—247° (P., M., P.). Mäßig löslich in Wasser (P., M., P.); sehr leicht löslich in Benzol, Methanol und Alkohol, leicht in Ligroin (L., S.). — Titrimetrische Bestimmung mit Bromid-Bromat-Lösung: BUXTON, LUCAS, *Am. Soc.* **50**, 249. — Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser, löslich in 40%igem Alkohol (GRIFFITH, *Soc.* **125**, 2627).

2-Brom-4-methoxy-toluol, Methyl-[3-brom-4-methyl-phenyl]-äther C_8H_9OBr = $CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat und Alkali auf 2-Brom-4-oxy-toluol (GRIFFITH, HOPE, *Soc.* **127**, 993). — Öl. Kp_{760}: 222°; Kp_{16}: 114°.

Kohlensäure-bis-[3-brom-4-methyl-phenylester], Bis-[3-brom-4-methyl-phenyl]-carbonat $C_{15}H_{12}O_3Br_2$ = $(CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot O)_2CO$. *B.* Beim Leiten von Phosgen in eine Lösung des Natriumsalzes des 3-Brom-p-kresols in 40%igem Alkohol bei 40° (GRIFFITH, *Soc.* **125**, 2626). Neben Kohlensäure-bis-[2-brom-4-methyl-phenylester] bei der Einw. von Brom auf Di-p-tolyl-carbonat in siedendem Tetrachlorkohlenstoff (G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. — Die Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 20° ergibt als Hauptprodukt Kohlensäure-bis-[5-brom-2-nitro-4-methyl-phenylester].

3-Brom-4-oxy-toluol, 2-Brom-p-kresol C_7H_7OBr, s. nebenstehende Formel (H 405). *B.* Aus p-Kresol und Brom in Sodalösung (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 158; *C.* **1928** II, 767). Bei der Reduktion von 3.5-Dibrom-1-nitro-2-methoxy-1-methyl-cyclohexen-(2)-on-(4) oder der entsprechenden Äthoxy-Verbindung in Eisessig mit Zinkstaub und konz. Salzsäure (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 9, 12). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 150° und 10 Atm. Druck p-Kresol (Rhein. Kampferfabr., D.R.P. 432802; *C.* **1926** II, 1693; *Frdl.* **15**, 235). — Titrimetrische Bestimmung mit Bromid-Bromat-Lösung: BUXTON, LUCAS, *Am. Soc.* **50**, 249.

CH_3 / Br / OH

Kohlensäure-bis-[2-brom-4-methyl-phenylester], Bis-[2-brom-4-methyl-phenyl]-carbonat $C_{15}H_{12}O_3Br_2$ = $(CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot O)_2CO$. *B.* Neben Kohlensäure-bis-[3-brom-4-methyl-phenylester] bei der Einw. von Brom auf Di-p-tolylcarbonat in siedendem Tetrachlorkohlenstoff (GRIFFITH, *Soc.* **125**, 2626). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119°.

ω-Brom-4-methoxy-toluol, 4-Methoxy-1-brommethyl-benzol, 4-Methoxy-benzylbromid, Anisylbromid C_8H_9OBr = $CH_2Br\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (E I 204). *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von 4-Methoxy-benzylalkohol in trocknem Benzol (LAPWORTH, SHOESMITH, *Soc.* **121**, 1397). — Reizt schwach zu Tränen. Kp_{16}: 128—129°. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Natronlauge bei 20° und 55° und durch verd. Alkohol sowie wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 25°: LA., SH. Geschwindigkeit der Reduktion durch Jodwasserstoff in Eisessig bei 25°: LA., SH.

3.5-Dichlor-ω-brom-4-oxy-toluol, 3.5-Dichlor-4-oxy-1-brommethyl-benzol, 3.5-Dichlor-4-oxy-benzylbromid $C_7H_5OCl_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dichlor-1-brom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) beim Erwärmen auf dem Wasserbad (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 18). — Nadeln (aus Benzin). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, mäßig in Benzin und Eisessig.

CH_2Br / Cl / Cl / OH

2.5-Dibrom-4-oxy-toluol, 2.5-Dibrom-p-kresol $C_7H_6OBr_2$, s. nebenstehende Formel. Die beiden folgenden Präparate werden ohne Beweis als 2.5-Dibrom-p-kresol formuliert; indessen kann in einem der beiden Präparate das 2.3-Dibrom-p-kresol vorgelegen haben (Beilstein-Redaktion).

CH_3 / Br / Br / OH

a) Präparat von Griffith. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Kohlensäure-bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl-ester] mit Brom in Schwefelsäure bei Gegenwart von wenig Eisenstaub und nachfolgendem Verseifen des Reaktionsprodukts mit heißer Alkalilauge (GRIFFITH, *Soc.* **125**, 2626). — Blaßgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 135°.

b) Präparat von Kohn, Aron. *B.* Aus 2.3.6-Tribrom-p-kresol oder 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol beim Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessig; Reinigung erfolgt durch Überführung in den Methyläther und Verseifung mit Bromwasserstoffsäure in siedendem Eisessig

(KOHN, ARON, *M.* **53/54**, 58, 60). — Nadeln (aus Ligroin). F: 60°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Salpetersäure in Eisessig 3.6 (oder 5.6)-Dibrom-2-nitro-p-kresol (S. **390**) (K., A., *M.* **53/54**, 59).

2.5-Dibrom-4-methoxy-toluol, Methyl-[2.5-dibrom-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. die Bemerkung bei der vorangehenden Verbindung. — *B.* Aus 2.5-Dibrom-p-kresol durch Erwärmen mit Dimethylsulfat und überschüssiger 10%iger Lauge auf dem Wasserbad (KOHN, ARON, *M.* **53/54**, 59). — Krystalle (aus Alkohol). F: 78°. Kp: 274—277°.

2.6-Dibrom-4-oxy-toluol, 3.5-Dibrom-p-kresol $C_7H_6OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei 1-stdg. Erhitzen von 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol mit Aluminiumchlorid in Benzol (KOHN, WIESEN, *M.* **45**, 255). — Nadeln (aus Petroläther). F: 97°; Kp: 280—286° (K., WIE.). Sehr schwer löslich in Petroläther (K., WIE.). — Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Eisessig 2.3.5-Tribrom-p-kresol, bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure 3.5-Dibrom-2.6-dinitro-p-kresol (K., WEISSBERG, *M.* **45**, 299). Die Lösung in Natronlauge liefert bei mehrtägigem Aufbewahren mit Formaldehyd-Lösung 2.6-Dibrom-4-oxy-3.5-bis-oxymethyl-toluol(?) (K., WEI., *M.* **45**, 298, 303).

[Formel: CH_3; Br, Br; OH]

3.5-Dibrom-4-oxy-toluol, 2.6-Dibrom-p-kresol $C_7H_6OBr_2$, s. nebenstehende Formel (H 406; E I 204). *B.* Zur Bildung durch Bromieren von p-Kresol bei Gegenwart von Eisen in Eisessig nach THIELE, EICHWEDE (H 406) vgl. KOHN, SEGEL, *M.* **46**, 665. Aus 3.5.5-Tribrom-1-nitro-6-methoxy-1-methyl-cyclohexen-(2)-on-(4) oder der entsprechenden Äthoxy-Verbindung beim Behandeln mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Eisessig (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 10, 12). — F: 48° (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3268). Kp_{738}: 268—271° (geringe Zersetzung) (K., S.; vgl. v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* **425**, 311); Kp_{11}: 139—140° (v. AU., Z.). — Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart einer Spur Eisenpulver 2.3.5-Tribrom-4-oxy-toluol (K., S., *M.* **46**, 666); aufeinanderfolgendes Zugeben von Brom und Wasser zu der Lösung in Eisessig ergibt 1.3.5-Tribrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 16). Beim Erwärmen mit Chloroform und Natronlauge auf 80—100° entsteht in geringer Menge 3.5-Dibrom-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (v. AU., Z.).

[Formel: CH_3; Br, Br; OH]

Dibrom-methylchinitrol aus 2.6-Dibrom-p-kresol $C_7H_5O_3NBr_2$ = $CH_3 \cdot (NO_2)C{<}^{CH:CBr}_{CH:CBr}{>}CO$ (H 407). Wird von FRIES, OEHMKE (*A.* **462**, 3, 8) als 3.5-Dibrom-1-nitro-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Syst. Nr. 620) erkannt.

3.5-Dibrom-4-methoxy-toluol, Methyl-[2.6-dibrom-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dibrom-p-kresol mit Dimethylsulfat und Natronlauge auf dem Wasserbad (KOHN, SEGEL, *M.* **46**, 665). — Kp_{746}: 262—266°. — Bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure entsteht 3.5-Dibrom-2.6-dinitro-4-methoxy-toluol.

3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-oxy-toluol, 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-p-kresol $C_7H_4OCl_2Br_2$, s. nebenstehende Formel.

Dichlordibrom-methylchinitrol aus 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-p-kresol $C_7H_3O_3NCl_2Br_2 = CH_3 \cdot (NO_2)C{<}^{CCl:CBr}_{CBr:CCl}{>}CO$ (H 407). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1, 6.

[Formel: CH_3; Cl, Br; Br, Cl; OH]

2.3.5-Tribrom-4-oxy-toluol, 2.3.6-Tribrom-p-kresol $C_7H_5OBr_3$, s. nebenstehende Formel (H 408). Zur Bildung durch Bromierung von p-Kresol bei Gegenwart von Eisenpulver in Chloroform nach ZINCKE, WIEDERHOLT (*A.* **320** [1902], 205) vgl. KOHN, WIESEN, *M.* **45**, 256. Beim Behandeln von 2.6-Dibrom-p-kresol mit 1 Mol Brom in Gegenwart von Eisenpulver in Tetrachlorkohlenstoff (K., SEGEL, *M.* **46**, 666). Bei der Einw. von Brom auf p-Kresol-sulfonsäure-(2) (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 307). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102° (K., W.; K., S.), 96° (D., B.). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessig 2.5-Dibrom-p-kresol(?) (S. 384) (KOHN, ARON, *M.* **53/54**, 58). Mehrstündiges Erhitzen mit Benzol und Aluminiumchlorid ergibt p-Kresol und andere Produkte (K., W.).

[Formel: CH_3; Br; Br, Br; OH]

Tribrom-methylchinitrol aus 2.3.6-Tribrom-p-kresol $C_7H_4O_3NBr_3 = CH_3 \cdot (NO_2)C{<}^{CBr:CBr}_{CH:CBr}{>}CO$ (H 408). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1, 6.

2.3.5-Tribrom-4-methoxy-toluol, Methyl-[2.3.6-tribrom-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_7OBr_3 = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5-Tribrom-4-oxy-toluol mit Dimethylsulfat

Bezifferung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 368.

und Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, SEGEL, *M.* **46**, 666). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70°; Kp_{744}: 311—313°. — Liefert mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung 2.5 (oder 5.6)-Dibrom-3-nitro-4-oxy-toluol (S. 390).

2.3.6-Tribrom-4-oxy-toluol, 2.3.5-Tribrom-p-kresol $C_7H_5OBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dibrom-p-kresol und 1 Mol Brom in Eisessig (KOHN, WEISSBERG, *M.* **45**, 299). — Krystalle (aus Essigsäure oder Ligroin). F: 84°.

2.3.6-Tribrom-4-methoxy-toluol, Methyl-[2.3.5-tribrom-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_7OBr_3 = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5-Tribrom-p-kresol mit Dimethylsulfat und Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, WEISSBERG, *M.* **45**, 299). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 115°. Kp_{756}: ca. 320°.

3.5.ω-Tribrom-4-oxy-toluol, 2.6.1¹-Tribrom-p-kresol, 3.5-Dibrom-4-oxy-1-brommethyl-benzol, 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid $C_7H_5OBr_3$, s. nebenstehende Formel (H 408; E I 204). Zur Bildung aus 2.6-Dibrom-p-kresol und Brom bei 138—140° nach AUWERS (*B.* **36** [1903], 1883) vgl. KOHN, WIESEN, *M.* **45**, 257. Aus 1.3.5-Tribrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) beim Aufbewahren in Substanz oder in Lösung sowie beim Erhitzen (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 17). — Nadeln (aus Eisessig). F: 150° (F., OEH.). — Bei mehrstündigem Erhitzen mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht Phenol (K., W.). Die Lösung in Eisessig liefert mit festem Kaliumnitrit [5-Brom-3-nitro-4-oxy-benzyl]-acetat (K., ROSENFELD, *M.* **46**, 129). Kochen mit Brenzcatechin und Kalilauge ergibt 3'.5'-Dibrom-3.4.4'-trioxy-diphenylmethan; reagiert analog mit Resorcin und Hydrochinon (K., W.).

ω-Chlor-3.5.ω-tribrom-4-oxy-toluol, 3.5-Dibrom-4-oxy-1-chlorbrommethyl-benzol, 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylidenchloridbromid $C_7H_4OClBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dibrom-1-brommethylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Eisessig oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid (LINDEMANN, *A.* **431**, 288). — Nadeln (aus Benzin). F: 70—74°. Leicht löslich in Äther. — Bei Einw. von Natriumacetat in Wasser entstehen gelbe Nadeln.

2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-toluol, 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol $C_7H_4OBr_4$, s. nebenstehende Formel (H 409; E I 205). *B.* Aus p-Kresol und Brom in Chloroform bei Gegenwart von wenig Eisenpulver bei Zimmertemperatur (RAIFORD, WOOLFOLK, *Am. Soc.* **46**, 2251). Zur Bildung durch Erhitzen von 2.3.6-Tribrom-p-kresol mit Brom nach ZINCKE, WIEDERHOLT (*A.* **320** [1902], 206) vgl. R., W. — Nadeln (aus Benzol). F: 196° (R., W.). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Benzol 3.5-Dibrom-p-kresol und andere Produkte (KOHN, WIESEN, *M.* **45**, 255). Beim Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessig entsteht 2.5-Dibrom-p-kresol (?) (S. 384) (K., ARON, *M.* **53/54**, 60).

Tetrabrom-methylchinitrol aus 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol $C_7H_3O_3NBr_4 = CH_3 \cdot (NO_2)C<\substack{CBr:CBr\\CBr:CBr}>CO$ (H 409). Zur Konstitution vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 1, 6.

3.5.ω.ω-Tetrabrom-4-oxy-toluol, 3.5-Dibrom-4-oxy-1-dibrommethyl-benzol, 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylidenbromid $C_7H_4OBr_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd mit Phosphorpentabromid in Benzol (LINDEMANN, *A.* **431**, 285). — Nadeln (aus Benzin). F: 98—101,5°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Benzin. — Bei der Einw. von heißen Alkalien oder heißem Eisessig entsteht 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd; beim Behandeln mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali in der Kälte bildet sich erst ein blaues Zwischenprodukt und dann 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd. Beim Verreiben mit kaltem Alkohol oder Schütteln mit Natriumacetat-Lösung erhält man 3.5-Dibrom-1-brommethylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4).

3.5.ω.ω-Tetrabrom-4-methoxy-toluol, 3.5-Dibrom-4-methoxy-1-dibrommethyl-benzol, 3.5-Dibrom-4-methoxy-benzylidenbromid $C_8H_6OBr_4 = CHBr_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-methoxy-benzaldehyd beim Erwärmen mit Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad (LINDEMANN, *A.* **431**, 285). — Blätter (aus Benzin). F: 60—64°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3.5.ω.ω-Tetrabrom-4-acetoxy-toluol, 3.5-Dibrom-4-acetoxy-1-dibrommethyl benzol, 3.5-Dibrom-4-acetoxy-benzylidenbromid $C_9H_6O_2Br_4 = CHBr_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylidenbromid durch Einw. von Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (LINDEMANN, *A.* **431**, 286). — Krystalle (aus Alkohol). F: 80°.

Bezifferung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 368.

2-Jod-4-oxy-toluol, 3-Jod-p-kresol C_7H_7OI, Formel I. *B.* Bei tropfenweiser Zugabe einer Lösung von diazotiertem 2-Amino-4-oxy-toluol zu einer konz. Kaliumjodid-Lösung unter Eiskühlung (PUMMERER, PUTTFARCKEN, SCHOPFLOCHER, *B.* **58**, 1818). — Nadeln (aus Wasser). F: 63—64°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

I. CH_3, I, OH II. CH_3, I, OH

2-Jod-4-methoxy-toluol, Methyl-[3-jod-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9OI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$ (E I 205). *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 2-Amino-4-methoxy-toluol mit Kaliumjodid-Lösung (ROBERTS, SMILES, *Soc.* **1929**, 868) — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp: 252—253°.

3-Jod-4-oxy-toluol, 2-Jod-p-kresol C_7H_7OI, Formel II (H 411). *B.* Beim Behandeln von 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylselenid mit konz. Jodwasserstoffsäure (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3268). — F: 37—38°.

3.5-Dijod-4-oxy-toluol, 2.6-Dijod-p-kresol $C_7H_6OI_2$, s. nebenstehende Formel (H 411; E I 205). *B.* Bei der Einw. von Jod und Kalilauge auf 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (WINDAUS, SCHIELE, *B.* **56**, 847). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 61° (W., SCH.). — Beim Zufügen von salpetriger Säure zu einer alkoh. Lösung oder wäßr. Suspension von 2.6-Dijod-p-kresol entsteht eine gelbe Färbung, die bei Zugabe von Ammoniak in Tiefrot übergeht (HARINGTON, BARGER, *Biochem. J.* **21**, 170; vgl. KENDALL, OSTERBERG, *J. biol. Chem.* **40**, 300).

CH_3, I, I, OH

2-Nitro-4-oxy-toluol, 3-Nitro-p-kresol $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel (H 411; E I 205). Zur Bildung durch Nitrieren von Di-p-tolylcarbonat und nachfolgendes Verseifen nach HOLLEMAN, HOEFLAKE (*R.* **36** [1916], 272) vgl. COPISAROW, *Soc.* **1929**, 252. — F: 76—77° (C.). — Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,49) und Eisessig bei 18—25° ergibt 2.3-Dinitro-p-kresol und 2.5-Dinitro-p-kresol (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 583).

CH_3, NO_2, OH

2-Nitro-4-methoxy-toluol, Methyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ (H 411; E I 205). *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-p-kresol mit Dimethylsulfat und wasserfreiem Natriumcarbonat in Toluol bei 110—112° (COPISAROW, *Soc.* **1929**, 252) oder mit Dimethylsulfat in Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (KERMACK, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **119**, 1629). — Kp_{20}: 150° (K., P., R.). — Die Reduktion zu 2-Amino-4-methoxy-toluol kann erfolgen durch Erwärmen mit Eisenfeile in mit Essigsäure angesäuertem Wasser auf 80—90° (GRIFFITH, HOPE, *Soc.* **127**, 992) oder auf 95—98° (COPISAROW, *Soc.* **1929**, 252), weniger gut mit Eisenfeile und siedender methylalkoholischer Salzsäure (ROBERT, SMILES, *Soc.* **1929**, 868) oder mit Zinn und konz. Salzsäure; im letztgenannten Fall entsteht außerdem 5-Chlor-2-amino-4-methoxy-toluol (HEILBRON, Mitarb., *Soc.* **127**, 2175; R., S., *Soc.* **1929**, 868). Die Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure in Eisessig unterhalb 5° ergibt 2.3-Dinitro-4-methoxy-toluol und wenig 2.5-Dinitro-4-methoxy-toluol (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 583).

3-Nitro-4.4'-dimethyl-diphenyläther $C_{14}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Kresol-kalium und 4-Brom-2-nitro-toluol mit Kupferpulver in p-Kresol auf 230—240° (REILLY, BARRETT, *Soc.* **1927**, 1399). — Blaßgelbes Öl. Kp_{11}: 206°. Leicht löslich in Benzol und Äther, löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Kohlensäure-bis-[3-nitro-4-methyl-phenylester], Bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-carbonat $C_{15}H_{12}O_7N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O]_2CO$ (H 411). Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Brom in Schwefelsäure bei Gegenwart von wenig Eisenpulver und nachfolgendem Verseifen des Reaktionsprodukts mit heißer Alkalilauge eine als 2.5-Dibrom-p-kresol (S. 384) formulierte Verbindung (GRIFFITH, *Soc.* **125**, 2626); beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (18% SO_3) auf 125—130° und Eingießen des Reaktionsprodukts in Wasser entsteht 5-Nitro-p-kresol-sulfonsäure-(3).

3-Nitro-4-methyl-phenoxyessigsäure $C_9H_9O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 205). *B.* Beim Kochen von Natriumchloracetat mit 3-Nitro-p-kresol in Natronlauge (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1596). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Ziemlich schwer spaltbar durch siedende verdünnte Natronlauge.

Methylester $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-phenoxyessigsäure-chlorid und Methanol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1596). — Blaßgelbe Nadeln. F: 52°.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-phenoxyessigsäure-chlorid und Alkohol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1596). — Blaßgelbe Nadeln. F: 30°.

Bezifferung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 368.

Chlorid $C_9H_8O_4NCl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf 3-Nitro-4-methyl-phenoxyessigsäure (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1596). — Krystalle. F: 18°.

Amid $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-phenoxyessigsäure-chlorid und Ammoniumcarbonat (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1596). — Blaßgelbe Nadeln. F: 130°. Schwer löslich in kalten organischen Lösungsmitteln, leicht beim Erwärmen. — Wird durch heiße verdünnte Natronlauge langsam verseift.

3-Nitro-4-oxy-toluol, 2-Nitro-p-kresol $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel (H 412; E I 206). *B.* Neben geringen Mengen anderer Produkte bei der Nitrierung von p-Kresol mit Stickstoffdioxyd in Benzol + Petroläther (WIELAND, *B.* **54**, 1780), mit Tetranitromethan in Pyridin + Alkohol bei 0° (E. SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1534) oder mit Hexanitroäthan in Pyridin + Alkohol (ALLSOP, KENNER, *Soc.* **123**, 2314). In geringer Menge neben anderen Produkten durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) und Eisessig auf Di-p-tolyläther unterhalb 30° (REILLY, DRUMM, BARRETT, *Soc.* **1927**, 71). Zur Bildung durch Nitrieren von Di-p-tolyl-carbonat und nachfolgendes Verseifen nach HOLLEMAN, HOEFLAKE (*R.* **36** [1916], 272) vgl. COPISAROW, *Soc.* **1929**, 252. — *Darst.* Man erhitzt 3-Nitro-4-amino-toluol mit 10%iger Natronlauge 12 Stdn. auf 130° (GINDRAUX, *Helv.* **12**, 933). — Reinigung durch Krystallisation aus Amylalkohol: SCH., FI., *B.* **53**, 1535. — F: 33—34° (A., K.), 33,5° (SCH., FI.). $Kp_{0,5}$: 73—75° (SCH., FI.). — Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1634. Aufnahme von Ammoniak: BRINER, KUHN, *Helv.* **12**, 1073. — Bactericide Wirkung: GLASER, PRÜFER, *Bio. Z.* **137**, 431, 436. Insecticide Wirkung: TATTERSFIELD, *J. agric. Sci.* **17** [1927], 192.

(Formel: CH_3 / Benzolring / NO_2 / OH)

Saures Ammoniumsalz $NH_4C_7H_6O_3N + 2C_7H_7O_3N + 4H_2O$. Chromgelber Niederschlag. F: 140° (Zers.) (H. MEYER, *Fr.* **64**, 76). — Saures Natriumsalz. Niederschlag (M.). — Saures Kaliumsalz $KC_7H_6O_3N + 5C_7H_7O_3N + 8H_2O$. Rotbraunes, blättriges Pulver. F: 53° (M., *Fr.* **64**, 75). — Magnesiumsalze: $Mg(C_7H_6O_3N)_2$ (bei 120—160°). Rot (D. GODDARD, A. E. GODDARD, *Soc.* **119**, 2044, 2047). — $Mg(C_7H_6O_3N)_2 + 3H_2O$. Orangefarbene Nadeln, die in Toluol rot werden. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: G., G. — Calciumsalze: $Ca(C_7H_6O_3N)_2$ (bei 120—160°). Rot (G., G.). — $Ca(C_7H_6O_3N)_2 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln, die in Chloroform gelb und in Toluol rot werden. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: G., G. — Strontiumsalze: $Sr(C_7H_6O_3N)_2$ (bei 120—160°). Tiefrot (G., G.). — $Sr(C_7H_6O_3N)_2 + 4H_2O$. Scharlachrote Tafeln, die in Chloroform und Toluol tiefrot und in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther dunkel werden. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: G., G. — Bariumsalz $Ba(C_7H_6O_3N)_2$. Rote Tafeln. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: G., G. — Bleisalz $Pb(C_7H_6O_3N)_2 + PbO$. Orangegelbes Pulver. Färbt sich in Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin dunkler (A. E. GODDARD, WARD, *Soc.* **121**, 265). — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot Tl(C_2H_5)_2$. Rubinrote grünschimmernde Tafeln. Erweicht bei 200° und schmilzt bei 206° (A. E. GODDARD, *Soc.* **119**, 1314). Leicht löslich in heißem Pyridin, ziemlich schwer in Chloroform und Toluol, schwer in Alkohol, Äther, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther.

3-Nitro-4-methoxy-toluol, Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ (H 412; E I 206). *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-3-nitro-toluol mit Methanol und Kaliumhydroxyd auf 110° (GINDRAUX, *Helv.* **12**, 933). — Kp_{12}: 144°.

2-Nitro-4.4′-dimethyl-diphenyläther $C_{14}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Kresolkalium und 4-Brom-3-nitro-toluol in p-Kresol bei Gegenwart von Kupferpulver auf 210—220° (REILLY, DRUMM, BARRETT, *Soc.* **1927**, 72). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) und Eisessig auf Di-p-tolyläther unterhalb 30°, neben anderen Produkten (R., D., B., *Soc.* **1927**, 70). — Prismen (aus Alkohol). F: 50°; Kp_{15}: 220° (R., D., B.). Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, ziemlich schwer in Petroläther und Alkohol (R., D., B.). — Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) hauptsächlich 2.6-Dinitro-p-kresol neben 2.2′-Dinitro-4.4′-dimethyl-diphenyläther (R., B., *Soc.* **1927**, 1400).

2.2′-Dinitro-4.4′-dimethyl-diphenyläther $C_{14}H_{12}O_5N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)]_2O$. *B.* Durch Erhitzen der Kaliumverbindung des 2-Nitro-p-kresols mit 4-Brom-3-nitro-toluol bei Gegenwart von Kupferpulver in 2-Nitro-p-kresol auf 190—210° (REILLY, DRUMM, BARRETT, *Soc.* **1927**, 72). Aus Di-p-tolyläther durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei —10° bis —5° oder von Salpeterschwefelsäure oder Stickstoffdioxyd, neben anderen Produkten (R., D., B., *Soc.* **1927**, 71). In geringer Menge bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 2-Nitro-4.4′-dimethyl-diphenyläther, neben 2.6-Dinitro-p-kresol (R., B., *Soc.* **1927**, 1400). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol), die sich an der Luft gelb färben. F: 126° (R., D., B., *Soc.* **1927**, 73). Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, leicht in heißem Petroläther und heißem Alkohol (R., D., B.). — Gibt bei der Hydrolyse mit siedender 20%iger wäßriger oder mit alkoholischer Kalilauge 2-Nitro-p-kresol (R., D., B., *Soc.* **1927**, 73).

Bezifferung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 368.

[β-Oxy-äthyl]-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-äther, Äthylenglykol-mono-[2-nitro-4-methyl-phenyläther] $C_9H_{11}O_4N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-p-kresol in Natronlauge mit Glykolchlorhydrin (I. G. Farbenind., D.R.P. 443340; *C.* **1928** I, 3113; *Frdl.* **15**, 1808). — Gelbliche Krystalle. F: 40°. — Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure ein vielleicht als Schwefelsäure-mono-[β-(2-nitro-4-methyl-phenoxy)-äthylester] aufzufassendes Produkt.

2-Nitro-4-methyl-phenoxyessigsäure $C_9H_9O_5N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Natriumchloracetat mit 2-Nitro-p-kresol in Natronlauge (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1594). — Blaßgelbe Prismen (aus Wasser). F: 141,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol.

Methylester $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenoxyessigsäure-chlorid und Methanol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1595). — Blaßgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 43°.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_5N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenoxyessigsäure-chlorid und Alkohol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1594). — Blaßgelbes Öl. Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation.

Chlorid $C_9H_8O_4NCl = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot Cl$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 2-Nitro-4-methyl-phenoxyessigsäure (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1594). — Nadeln (aus Benzol). F: 66°.

Amid $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenoxyessigsäure-chlorid und Ammoniumcarbonat (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1595). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Schwer löslich in kalten, leicht in warmen organischen Lösungsmitteln. — Wird beim Kochen mit Natronlauge langsam verseift.

ω-Nitro-4-methoxy-toluol, Methyl-[4-nitromethyl-phenyl]-äther, 4-Methoxy-phenylnitromethan $C_8H_9O_3N = O_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 412). *B.* Neben anderen Produkten aus Anisol und Bromnitromethan bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (SHERRILL, *Am. Soc.* **46**, 2757). Das Natriumsalz der Isonitroverbindung (s. u.) entsteht aus dem Kaliumsalz des 4-Methoxy-phenylisonitroacetonitrils beim Kochen mit 5%iger Natronlauge (MEISENHEIMER, WEIBEZAHN, *B.* **54**, 3201; M., LANGE, LAMPARTER, *A.* **444**, 99). Reindarstellung aus dem Natriumsalz der Isonitroverbindung durch Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßr. Lösung: M., L., L. — Kp_{11}: 158—160° (M., W.). — Zersetzt sich gelegentlich bei der Destillation im Vakuum (M., W.). Bei mehrwöchigem Aufbewahren mit Benzaldehyd in Gegenwart von Methylamin in Alkohol entsteht α-Nitro-4-methoxy-stilben $C_6H_5\cdot CH:C(NO_2)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (M., W., *B.* **54**, 3202) neben hellgelben Nadeln einer bei 120—125° schmelzenden Verbindung (M., L., L.); reagiert analog mit Anisaldehyd (M., W.). Gibt beim Erhitzen mit α-Nitro-4-methoxy-stilben und 50%iger Natronlauge auf 150° 4-Phenyl-3.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol; reagiert analog mit α-Nitro-4.4'-dimethoxy-stilben (M., W.).

aci-ω-Nitro-4-methoxy-toluol, Methyl-[4-isonitromethyl-phenyl]-äther, 4-Methoxy-phenylisonitromethan $C_8H_9O_3N = HO_2N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz bildet sich aus 4-Methoxy-phenylnitromethan (vgl. vorstehenden Artikel) in Natronlauge; beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure scheidet sich die freie aci-Nitroverbindung ab (MEISENHEIMER, WEIBEZAHN, *B.* **54**, 3201; M., LANGE, LAMPARTER, *A.* **444**, 99). — Wurde nicht rein erhalten. F: 65—70° (M., W.). Unbeständig (M., W.). — Natriumsalz $NaC_8H_8O_3N + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich beim Erhitzen oberhalb 200° gelb und braun; verflüssigt sich vollständig bei 290—300° (M., L., L.). Verwittert beim Aufbewahren an der Luft (M., L., L.).

5-Chlor-2-nitro-4-methoxy-toluol, Methyl-[6-chlor-3-nitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8O_3NCl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$ (H 413). F: 94—95° (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 585). — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 115—120° 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol.

6-Chlor-3-nitro-4-oxy-toluol, 5-Chlor-2-nitro-p-kresol $C_7H_6O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid mit Natronlauge oder besser Kalilauge (DAVIES, *Soc.* **119**, 866). Beim Eintragen von diazotiertem 6-Chlor-3-nitro-4-amino-toluol in eine siedende Lösung von Kupfersulfat und Natriumsulfat in verd. Schwefelsäure (D., *Soc.* **119**, 869). — Gelbe Nadeln (aus Äther, Alkohol, Benzol oder Petroläther). F: 71° (korr.). Besitzt einen schwachen, an 2-Nitro-phenol erinnernden Geruch. Sublimierbar. Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol, löslich in Chloroform, Essigester, Eisessig und Petroläther, sehr schwer löslich in Wasser. Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe; beim Ansäuern wird die Lösung

[Formel: CH_3 oben; Cl links; NO_2 rechts; OH unten]

farblos. — Ammoniumsalz. Orangerote Nadeln (aus verd. Ammoniak). Leicht löslich in heißem verdünntem Ammoniak. Verliert an der Luft Ammoniak. — Lithiumsalz. Orangerotes amorphes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz $NaC_7H_5O_3NCl$. Rotes amorphes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser. Wird durch siedendes Wasser langsam hydrolysiert. — Kaliumsalz $KC_7H_5O_3NCl$. Rote Nadeln (aus Wasser). Färbt sich bei 170° fast schwarz, wird beim Abkühlen wieder rot. Leicht löslich in Wasser.

5-Brom-3-nitro-4-oxy-toluol, 6-Brom-2-nitro-p-kresol $C_7H_6O_3NBr$, s. nebenstehende Formel (H 413; E I 206). *B.* Zur Bildung aus 2.6-Dibrom-p-kresol und Natriumnitrit in Eisessig nach ZINCKE (H 413) vgl. RAIFORD, GREIDER, *Am. Soc.* **46**, 434. Neben anderen Produkten aus 3.5-Dibrom-1-nitro-6-methoxy-1-methyl-cyclohexen-(2)-on-(4) oder der entsprechenden Äthoxy-Verbindung durch Einw. von Pyridin (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 9, 12). Aus 3.5-Dibrom-1-nitro-6-äthoxy-1-methyl-cyclohexen-(2)-on-(4) bei der Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig in der Kälte (F., OE., *A.* **462**, 9). — F: 69° (F., OE., *A.* **462**, 10), 68—69° (R., G.).

CH₃ / Br· ·NO₂ / OH

6-Brom-3-nitro-4-oxy-toluol, 5-Brom-2-nitro-p-kresol $C_7H_6O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Kohlensäure-bis-[5-brom-2-nitro-4-methyl-phenylester] mit Alkalilauge (GRIFFITH, *Soc.* **125**, 2628). — Gelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 62°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Natriumsalz. Rote, goldglänzende Tafeln (aus verd. Alkohol).

CH₃ / Br· / ·NO₂ / OH

Kohlensäure-bis-[5-brom-2-nitro-4-methyl-phenylester], Bis-[5-brom-2-nitro-4-methyl-phenyl]-carbonat $C_{15}H_{10}O_7N_2Br_2 = [CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot O]_2CO$. *B.* Bei der Nitrierung von Kohlensäure-bis-[3-brom-4-methyl-phenylester] mit Salpeterschwefelsäure bei 20° (GRIFFITH, *Soc.* **125**, 2627). — Krystalle (aus hochsiedendem Ligroin). F: 176°.

ω-Brom-3-nitro-4-oxy-toluol, 4¹-Brom-2-nitro-p-kresol, 3-Nitro-4-oxy-benzylbromid $C_7H_6O_3NBr$, s. nebenstehende Formel (H 413). *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol und Bromwasserstoff in wenig Benzol (SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, *Soc.* **125**, 1317). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 82°. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Alkohol bei 76°: SH., HE., SL.

CH₂Br / ·NO₂ / OH

ω-Brom-3-nitro-4-methoxy-toluol, 3-Nitro-4-methoxy-1-brommethyl-benzol, 3-Nitro-4-methoxy-benzylbromid $C_8H_8O_3NBr = CH_2Br\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man methyliert 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd und behandelt das Reaktionsprodukt mit Bromwasserstoff in wenig Benzol (SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, *Soc.* **125**, 1317). Durch Kochen von Methyl-[3-nitro-4-methoxy-benzyl]-äther mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig (KLIEGL, HÖLLE, *B.* **59**, 908). — Blaßgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 108° (SH., HE., SL.; K., HÖ.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Alkohol bei 76°: SH., HE., SL.

ω-Brom-3-nitro-4-äthoxy-toluol, 3-Nitro-4-äthoxy-1-brommethyl-benzol, 3-Nitro-4-äthoxy-benzylbromid $C_9H_{10}O_3NBr = CH_2Br\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Äthyl-[3-nitro-4-äthoxy-benzyl]-äther mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure (KLIEGL, HÖLLE, *B.* **59**, 905). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin, Alkohol oder Eisessig). F: 97—98°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Alkohol, leicht in heißem Ligroin, Benzol, Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Äther.

ω-Brom-3-nitro-4-propyloxy-toluol, 3-Nitro-4-propyloxy-1-brommethyl-benzol, 3-Nitro-4-propyloxy-benzylbromid $C_{10}H_{12}O_3NBr = CH_2Br\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von nicht näher beschriebenem Propyl-[3-nitro-4-propyloxy-benzyl]-äther mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure (KLIEGL, HÖLLE, *B.* **59**, 903, 909). — Gelbliche Nadeln (aus Benzin oder Methanol). F: 59,5—60°.

2.5 (oder 5.6)-Dibrom-3-nitro-4-oxy-toluol, 3.6 (oder 5.6)-Dibrom-2-nitro-p-kresol $C_7H_5O_3NBr_2$, Formel I oder II (H 414; E I 206). Zur Konstitution vgl. KOHN, SUSSMANN, *M.* **46**, 576; vgl. a. RAIFORD, WOOLFOLK, *Am. Soc.* **46**, 2248 Anm. 6. — *B.* Aus 2.5-Dibrom-p-kresol beim Behandeln mit konz. Salpetersäure in Eisessig (K., ARON, *M.* **53/54**, 59). Zur Bildung aus 2.3.6-Tribrom-p-kresol und salpetriger Säure in Eisessig nach ZINCKE (H 414) vgl. R., W., *Am. Soc.* **46**, 2249. Aus 2.3.5-Tribrom-4-methoxy-toluol und rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung (K., SEGEL, *M.* **46**, 667). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 123° (R., W.), 120—121° (K., S.), 118° (K., A.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Alkohol 2.5 (oder 5.6)-Dibrom-4-oxy-3-amino-toluol (R., W., *Am. Soc.* **46**, 2249). — Gibt ein rotes Kaliumsalz (K., S.).

I. CH₃ / ·Br / Br· ·NO₂ / OH   II. CH₃ / Br· / Br· ·NO₂ / OH

Bezifferung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 368.

2.5.6-Tribrom-3-nitro-4-oxy-toluol, 3.5.6-Tribrom-2-nitro-p-kresol $C_7H_4O_3NBr_3$, s. nebenstehende Formel (H 414). Zur Bildung aus 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol und Natriumnitrit in Eisessig nach ZINCKE vgl. RAIFORD, WOOLFOLK, *Am. Soc.* **46**, 2251. — F: 160°.

[Formel: CH_3; Br, Br, NO_2, Br; OH]

5-Jod-2-nitro-4-methoxy-toluol, Methyl-[6-jod-3-nitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8O_3NI = CH_3\cdot C_6H_2I(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$ (E I 206). Das bei der Einw. von rauchender Salpetersäure neben 2.5-Dinitro-4-methoxy-toluol entstehende Produkt ist nicht, wie ROBINSON (*Soc.* **109**, 1088) annahm, 2.5.6-Trinitro-3-oxy-4-methoxy-toluol, sondern 3.5.6-Trinitro-2-oxy-4-methoxy-toluol (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 646).

2.3-Dinitro-4-oxy-toluol, 2.3-Dinitro-p-kresol $C_7H_6O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (vgl. H 414; E I, 207). *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,49) auf 2-Nitro-4-oxy-toluol in Eisessig bei 18—25°, neben anderen Produkten (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 584). — Hellgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 157—158°.

[Formel: CH_3; NO_2, NO_2; OH]

2.3-Dinitro-4-methoxy-toluol, Methyl-[2.3-dinitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$ (H 414). Zur Bildung durch Nitrierung von Methyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-äther nach KAUFLER, WENZEL (*B.* **34**, 2239) vgl. DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 583. Aus 2.3-Dinitro-4-oxy-toluol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung bei 40—50° (D., K., *Soc.* **1927**, 584). — Krystalle (aus Methanol). F: 132—133° (D., K.). — Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 110—125° und nachfolgende Oxydation mit Permanganat in Wasser ergibt 2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure und andere Produkte (D., K., *Soc.* **1927**, 587). Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak auf 145—150° 2-Nitro-3-amino-4-methoxy-toluol und 3-Nitro-2-amino-4-methoxy-toluol (D., K., *Soc.* **1927**, 586).

2.5-Dinitro-4-oxy-toluol, 2.5-Dinitro-p-kresol $C_7H_6O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,49) auf 2-Nitro-4-oxy-toluol in Eisessig bei 18—25°, neben anderen Produkten (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 584). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 112° bis 113°.

[Formel: CH_3; NO_2, O_2N; OH]

2.5-Dinitro-4-methoxy-toluol, Methyl-[2.5-dinitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$ (E I 207). *B.* In geringer Menge bei der Nitrierung von 2-Nitro-4-methoxy-toluol mit Salpeterschwefelsäure in Eisessig unterhalb 5°, neben anderen Produkten (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 583). Aus 2.5-Dinitro-4-oxy-toluol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung bei 40—50° (D., K., *Soc.* **1927**, 584). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 123—124°. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung 5-Nitro-2.4-dimethoxy-toluol und geringere Mengen 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol (D., K., *Soc.* **1927**, 585).

3.5-Dinitro-4-oxy-toluol, 2.6-Dinitro-p-kresol $C_7H_6O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (H 414; E I 207). *B.* Als Hauptprodukt beim Behandeln von 4-Fluor-toluol mit Salpetersäure (D: 1,51) unter Kühlung (SCHIEMANN, *B.* **62**, 1799). Das Natriumsalz entsteht aus 3.4.5-Trinitro-toluol beim Kochen mit Natriumcarbonat-Lösung (BRUNSWIG, *Z. ang. Ch.* **36**, 76) oder in geringer Menge beim Erhitzen mit Natriumacetat (BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 2403); das Bleisalz entsteht aus 3.4.5-Trinitro-toluol beim Behandeln mit Bleioxyd in siedendem Alkohol (BRUNSWIG). Bildet sich wahrscheinlich in geringer Menge bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf p-Kresol in Benzol + Gasolin (WIELAND, *B.* **54**, 1780). Neben anderen Produkten aus Di-p-tolyläther durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) ohne Lösungsmittel und in Eisessig sowie beim Behandeln mit Stickstoffdioxyd in Benzol (REILLY, DRUMM, BARRETT, *Soc.* **1927**, 71). Als Hauptprodukt beim Behandeln von 2-Nitro-4.4'-dimethyl-diphenyläther mit Salpetersäure (D: 1,5) (REI., BA., *Soc.* **1927**, 1400). Beim Erwärmen von 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-fluorid oder 5-Nitro-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-fluorid [1]) mit verd. Salpetersäure (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 68). Durch Einw. von Stickoxyden auf p-Toluidin-hydrochlorid (VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433) und auf 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) in Wasser (DATTA, VA., *J. indian. chem. Soc.* **4**, 323; *C.* **1928** I, 491).

[Formel: CH_3; O_2N, NO_2; OH]

F: 85° (BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 1403; REILLY, DRUMM, BARRETT, *Soc.* **1927**, 71; STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 68), 84—85° (ST., HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 156), 81° (SCHIEMANN, *B.* **62**, 1800), 80—81° (VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 327). —

[1]) Die abweichende Formulierung dieser Verbindung im Original beruht vielleicht auf einem Druckfehler.

Bezifferung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 388.

Insecticide Wirkung: TATTERSFIELD, *J. agric. Sci.* **17** [1927], 192; TA., GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884.

3.5-Dinitro-4-methoxy-toluol, Methyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ (H 415). *B.* Durch Methylierung von 2.6-Dinitro-p-kresol mit Diazomethan (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 687). Zur Bildung aus dem Silbersalz des 2.6-Dinitro-p-kresols und Methyljodid nach STAEDEL (*A.* **217**, 170) vgl. B., *B.* **56**, 1489. — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 123° (B.). — Erhitzen mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung ergibt 3.5-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol (B., F.). Liefert beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol das Hydrazinsalz des 1-Oxy-4-nitro-6-methyl-benztriazols (B., *B.* **56**, 1491).

2.6-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyläther $C_{14}H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Kresolkalium und 4-Brom-3.5-dinitro-toluol in Alkohol (REILLY, DRUMM, BARRETT, *Soc.* **1927**, 73). — Prismen (aus Alkohol). F: 107° (R., D., B.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Alkohol und Petroläther (R., D., B.). — Färbt sich an der Luft gelb (R., D., B.). Gibt bei teilweiser Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure 6-Nitro-2-amino-4.4'-dimethyl-diphenyläther (R., B., *Soc.* **1927**, 1400). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei —5° 2.6.2'.6'-Tetranitro-4.4'-dimethyl-diphenyläther (?) (R., D., B., *Soc.* **1927**, 73). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol (R., D., B.).

2.6.2'.6'-Tetranitro-4.4'-dimethyl-diphenyläther (?) $C_{14}H_{10}O_9N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Nitrierung von Di-p-tolyläther mit Salpeterschwefelsäure bei —10° (REILLY, DRUMM, BARRETT, *Soc.* **1927**, 71). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 2.6-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyläther bei —5° (R., D., B., *Soc.* **1927**, 73). — Tafeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 246°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, schwer in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Eisessig und Petroläther. — Gibt bei der Hydrolyse mit heißer alkoholischer Kalilauge 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol.

3.5-Dibrom-2.6-dinitro-4-oxy-toluol, 2.6-Dibrom-3.5-dinitro-p-kresol $C_7H_4O_5N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen einer Lösung von 3.5-Dibrom-2.6-dinitro-4-methoxy-toluol in Eisessig mit rauchender Bromwasserstoffsäure (KOHN, SEGEL, *M.* **46**, 666). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 198° (korr.).

CH₃ / O₂N·, ·NO₂ / Br·, ·Br / OH

3.5-Dibrom-2.6-dinitro-4-methoxy-toluol, Methyl-[2.6-dibrom-3.5-dinitro-4-methyl-phenyl]-äther $C_8H_6O_5N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6Br_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Nitrierung von 3.5-Dibrom-4-methoxy-toluol mit Salpeterschwefelsäure (KOHN, SEGEL, *M.* **46**, 666). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (korr.).

2.6-Dibrom-3.5-dinitro-4-oxy-toluol, 3.5-Dibrom-2.6-dinitro-p-kresol $C_7H_4O_5N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dibrom-p-kresol und rauchender Salpetersäure (KOHN, WEISSBERG, *M.* **45**, 300). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 152°.

CH_3 / Br·, ·Br / O_2N·, ·NO_2 / OH

Schwefelanalogon des p-Kresols und seine Derivate.

4-Mercapto-toluol, Thio-p-kresol, p-Tolylmercaptan $C_7H_8S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SH$ (H 416; E I 207). *B.* Neben Di-p-tolylsulfid aus diazotiertem p-Toluidin und Natriumsulfid (PURGOTTI, *G.* **20**, 30). Zur Bildung durch Behandeln von p-Toluoldiazoniumchlorid mit äthylxanthogensaurem Kalium in Wasser bei 70° und Verseifen des gebildeten Äthylxanthogensäure-p-tolylesters mit alkoh. Kalilauge nach LEUCKART (*J. pr.* [2] **41** [1890], 189) vgl. VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 206; *C.* **1927** II, 51; **1928** I, 2710. — F: 43° (P.), 42,3° (VAN H.). Kp: 195°; Kp_{35}: 101° (VAN H.). Ultrarot-Absorptionsspektrum der geschmolzenen Substanz bei 50°: BELL, *B.* **61**, 1918, 1921.

Thio-p-kresol gibt bei der Einw. von Chlor in geringem Überschuß in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Licht p-Tolylschwefelchlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SCl$ (LECHER, *B.* **58**, 412; LE., HOLSCHNEIDER, D.R.P. 423232; *C.* **1926** I, 1716; *Frdl.* **15**, 271). Beim Einleiten von Chlor in die Suspension in konz. Salzsäure wird p-Toluolsulfochlorid gebildet (POLLACK, RIESZ, *M.* **53/54**, 98). Bei der Einw. von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur entsteht Di-p-tolyldisulfid (VAN H., *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 207); dieses erhält man auch bei der Einw. von Nitrosylchlorid (RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1312) und bei der Umsetzung mit Natriumtrithionat in alkal. Lösung (Silesia, Verein chem. Fabr., D.R.P. 490716; *C.* **1930** I, 3356; *Frdl.* **16**, 464). Die Lösung von 4 Mol Thio-p-kresol in überschüssiger 10%iger Natronlauge liefert beim Schütteln mit 1 Mol Phosphorsulfochlorid $PSCl_3$ Tri-p-tolyl-tetrathiophosphat $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S)_3PS$ (AUTENRIETH, MEYER, *B.* **58**, 845). Beim Erhitzen von Thio-p-kresol mit Tetrachlorkohlenstoff und konz.

Kalilauge im Rohr auf 100—110° erhält man geringe Mengen 4.4'-Dimethyl-diphenyldisulfid-carbonsäure-(3?) (KRISHNA, SINGH, *J. indian chem. Soc.* **4**, 295; *C.* **1928** I, 503). Beim Behandeln von Thio-p-kresol mit p-Toluolsulfochlorid und gepulvertem Kaliumhydroxyd in Äther bei —2° bis —6° wird Di-p-tolyldisulfid erhalten (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 859); langsame Zugabe von Thio-p-kresol zu einem großen Überschuß an p-Toluolsulfochlorid in siedendem Benzol in Gegenwart von Pyridin führt zu Di-p-tolyldisulfoxyd $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. Nr. 1521) (GIBSON, MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 1822). Bei der Einw. von Thio-p-kresol auf 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyl-disulfoxyd $C_6H_3Cl_2\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_3Cl_2$ (Syst. Nr. 1520) in Alkohol entsteht 2.5-Dichlor-benzol-sulfinsäure-(1) (Syst. Nr. 1510) neben geringen Mengen anderer Produkte; durch analoge Einw. auf Diphenyldisulfoxyd-dicarbonsäure-(3.3') bilden sich Benzoesäure-sulfinsäure-(3) (Syst. Nr. 1513) und [3-Carboxy-phenyl]-p-tolyl-disulfid (Syst. Nr. 1068) (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181). Die Einw. von Thio-p-kresol auf Di-p-tolyldisulfoxyd (Syst. Nr. 1521) ergibt in Alkohol p-Toluolsulfinsäure und Di-p-tolyldisulfid (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181); bei Gegenwart von überschüssigem gepulvertem Kaliumhydroxyd in Äther unter Kühlung entsteht Di-p-tolyldisulfid als Hauptprodukt (GIL., SMITH, PA., *Am. Soc.* **47**, 859).

Beim Eintragen einer äther. Lösung von Thio-p-kresol in eine Lösung von Äthylmagnesiumjodid in Äther erhält man p-Tolylmercapto-magnesiumjodid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot MgI$ (s. u.) (GILMAN, KING, *Am. Soc.* **47**, 1140). Die p-Tolylmercapto-magnesiumhalogenide reagieren in Äther mit Diäthylsulfat (GIL., KINNEY, *Am. Soc.* **46**, 496) oder mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester (GIL., SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 859) unter Bildung von Äthyl-p-tolyl-sulfid; analog verlaufen die Reaktionen mit Allylbromid, Benzoylbromid und ω-Brom-acetophenon (GIL., KING, *Am. Soc.* **47**, 1140). Di-p-tolyldisulfid entsteht als Hauptprodukt aus p-Tolylmercaptomagnesiumhalogeniden in Äther bei Zugabe von Jod (GIL., KING, *Am. Soc.* **47**, 1140) sowie beim Erhitzen mit Kupfer(II)-chlorid (GIL., PA., *Am. Soc.* **46**, 2826) oder mit Di-p-tolyldisulfoxyd (Syst. Nr. 1521) (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 860); geringe Mengen bilden sich neben anderen Produkten bei der Einw. von p-Toluolsulfonsäurephenylester auf p-Tolylmercapto-magnesiumjodid in Äther + Toluol in der Siedehitze (GIL., SMITH, PA., *Am. Soc.* **47**, 860). Mit Benzalacetophenon setzt sich p-Tolylmercapto-magnesiumjodid zu ω-p-Tolylmercapto-ω-phenyl-propiophenon um (GIL., KING, *Am. Soc.* **47**, 1140), mit Benzoesäureäthylester oder -phenylester zu Thiobenzoesäure-S-p-tolylester (GIL., SM., PA., *Am. Soc.* **47**, 859), mit Phenylisocyanat zu Thiocarbanilsäure-S-p-tolylester $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (GIL., KING, *Am. Soc.* **47**, 1141).

Toxische Wirkung und Verhalten von Thio-p-kresol im Organismus des Kaninchens: HILL, LEWIS, *J. biol. Chem.* **59**, 572.

p-Tolylmercapto-magnesiumhalogenide (Bildung und chemisches Verhalten s. oben): $ClMg\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Sehr schwer löslich in Äther (GILMAN, KING, *Am. Soc.* **47**, 1140). — $BrMg\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Schwer löslich in Äther (G., K.). — $IMg\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Ziemlich leicht löslich in Äther (G., K., *Am. Soc.* **47**, 1139).

Methyl-p-tolyl-sulfid, Thio-p-kresol-methyläther $C_8H_{10}S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$ (H 417; E I 207). Zur Bildung aus Thio-p-kresol, Dimethylsulfat und Natronlauge nach AUWERS, ARNDT (*B.* **42** [1909], 540) vgl. GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* **47**, 1450; VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 208; *C.* **1927** II, 51; **1928** I, 2710. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther auf p-Toluolsulfochlorid (WEDEKIND, SCHENK, *B.* **54**, 1608) oder auf Di-p-tolyldisulfoxyd $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. Nr. 1521) (G., SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 858). — Narkotisch riechendes Öl (WED., SCH.). Kp_{762}: 211—212° (VAN H.); Kp_{20}: 104—105° (WED., SCH.; G., B.). — Bei der Einw. von 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff erhält man 3-Brom-4-methylmercapto-toluol (VAN H.). Liefert beim Behandeln mit Phthalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei 40—50° 2.7-Dimethyl-10-thio-fluoran (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2751) (WEISZ, KNAPP, *M.* **50**, 396).

Methyl-p-tolyl-sulfon $C_8H_{10}O_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_3$ (H 417; E I 208). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von heißer Kalilauge auf 3-p-Tolylsulfon-cumarin (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] **103**, 174; vgl. a. T., DUNKEL, *J. pr.* [2] **104**, 322). — Blättchen (aus Wasser). F: 88° (T., B.).

Äthyl-p-tolyl-sulfid $C_9H_{12}S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5$ (H 417). *B.* Beim Behandeln von Thio-p-kresol mit Diäthylsulfat in Äther (GILMAN, KINNEY, *Am. Soc.* **46**, 496) oder besser in siedender Natronlauge oder beim Kochen von Thio-p-kresol mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester in Natronlauge (G., BEABER, *Am. Soc.* **47**, 1450). Beim Behandeln von p-Tolylmercapto-magnesiumbromid in Äther mit Diäthylsulfat (G., K.) oder von p-Tolylmercapto-magnesiumjodid in Äther mit p-Toluolsulfonsäureäthylester (G., SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 859). Neben anderen Produkten aus p-Toluolsulfochlorid und Äthylmagnesiumbromid

in Äther (WEDEKIND, SCHENK, *B.* 54, 6107). — Unangenehm narkotisch riechendes Öl (W., SCH.). Kp_2: 101—103°; Kp_{20}: 122—125°; Kp: 219—220° (G., B.); Kp_{24}: 117—119° (W., SCH.).

[β-Chlor-äthyl]-p-tolyl-sulfid $C_9H_{11}ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Thio-p-kresol mit p-Toluolsulfonsäure-[β-chloräthylester] in Natronlauge auf dem Wasserbad (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* 47, 1451). Durch Einleiten von Äthylen in eine Lösung von p-Tolylschwefelchlorid in Tetrachlorkohlenstoff unter Ausschluß von Feuchtigkeit bis zur Entfärbung (LECHER, *B.* 58, 414). Beim Kochen von [β-Oxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid mit wäßriger oder alkoholischer Salzsäure (FROMM, KOHN, *B.* 54, 325). — Flüssigkeit. Kp: 255—257°; Kp_{22}: 150° (F., K.); Kp_{20}: 150—152° (G., B.); Kp_{17}: 139,5—140,5° (L.). — Hat starke Giftwirkung, besonders auf die Haut (L., *B.* 58, 414 Anm.; F., K.).

[β-Jod-äthyl]-p-tolyl-sulfid $C_9H_{11}IS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Beim Kochen von [β-Chlor-äthyl]-p-tolyl-sulfid mit Kaliumjodid in Alkohol (FROMM, KOHN, *B.* 54, 326). — Rötliches Öl. Löslich in Äther.

[β-Chlor-äthyl]-p-tolyl-sulfoxyd $C_9H_{11}OClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus [β-Chlor-äthyl]-p-tolyl-sulfid durch Einw. von Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur (FROMM, KOHN, *B.* 54, 326). — Flüssigkeit, die sich beim Destillieren im Vakuum zersetzt.

[β-Chlor-äthyl]-p-tolyl-sulfon $C_9H_{11}O_2ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (H 417). *B.* Bei der Oxydation von [β-Chlor-äthyl]-p-tolyl-sulfid in Eisessig mit Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* 47, 1451) oder mit Permanganat und verd. Schwefelsäure (FROMM, KOHN, *B.* 54, 326). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 78—78,5° (G., B.), 71° (F., K.).

Propyl-p-tolyl-sulfid $C_{10}H_{14}S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Thio-p-kresol mit p-Toluolsulfonsäurepropylester in Natronlauge (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* 47, 1450). — Kp: 234—235°; Kp_{15}: 120°. D_4^{20}: 0,9755.

Propyl-p-tolyl-sulfon $C_{10}H_{14}O_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 417). *B.* Aus Propyl-p-tolylsulfid durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* 47, 1450 Anm. g). Aus dem Natriumsalz der p-Toluolsulfinsäure und Propyljodid (G., B.).

Butyl-p-tolyl-sulfid $C_{11}H_{16}S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Thio-p-kresol mit p-Toluolsulfonsäurebutylester in Natronlauge (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* 47, 1450). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäurephenylester mit Butylmagnesiumbromid in Äther + Toluol (G., B., MYERS, *Am. Soc.* 47, 2050). — Kp_{15}: 135—138°; siedet unter Atmosphärendruck bei 249—250° unter Bildung geringer Mengen p-Toluolsulfonsäure (G., B.). D_4^{20}: 0,9615 (G., B.).

Butyl-p-tolyl-sulfon $C_{11}H_{16}O_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der p-Toluolsulfinsäure mit Butylbromid in Alkohol (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* 47, 1450 Anm. h). Durch Oxydation von Butyl-p-tolyl-sulfid mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (G., B.). — Kp_4: 175—177°. D_4^{20}: 1,1020.

Isoamyl-p-tolyl-sulfid $C_{12}H_{18}S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von Isoamylmagnesiumbromid mit p-Toluolsulfonsäurephenylester in Äther + Toluol (GILMAN, BEABER, MYERS, *Am. Soc.* 47, 2050). Beim Kochen von Thio-p-kresol mit Isoamylbromid in Natronlauge (G., B., M.). — Kp_{16}: 150°.

Isoamyl-p-tolyl-sulfon $C_{12}H_{18}O_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von Isoamylmagnesiumbromid mit p-Toluolsulfonsäurephenylester in Äther + Toluol (GILMAN, BEABER, MYERS, *Am. Soc.* 47, 2050). Beim Erwärmen des Natriumsalzes der p-Toluolsulfinsäure mit Isoamylbromid in Alkohol (G., B., M.). — Kp_5: 177—178°; Kp_{16}: 195° bis 197°.

Allyl-p-tolyl-sulfid $C_{10}H_{12}S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Allylbromid mit Thio-p-kresol in Natronlauge oder mit p-Tolylmercapto-magnesiumjodid in Äther (GILMAN, KING, *Am. Soc.* 47, 1140). — Kp_2: 77—79°; Kp_5: 81—84°. D_4^{20}: 1,0042. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Phenyl-p-tolyl-sulfid, 4-Methyl-diphenylsulfid $C_{13}H_{12}S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_5$ (H 418). *B.* Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther auf p-Tolylschwefelchlorid (LECHER, *B.* 58, 414) oder auf Di-p-tolyldisulfoxyd $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. Nr. 1521), neben anderen Produkten (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* 47, 858). — Kp_{11}: 163—163,5° (L.).

Phenyl-p-tolyl-sulfoxyd, 4-Methyl-diphenylsulfoxyd $C_{13}H_{12}OS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und p-Toluolsulfinsäure-butylester in Äther

(Gilman, Robinson, Beaber, *Am. Soc.* **48**, 2717). Durch Einw. von p-Toluolsulfinsäurechlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Courtot, Chiffert, zit. bei Chaix, *Bl.* [4] **53** [1933], 702). Im ungetrennten Gemisch mit Phenyl-p-tolyl-sulfon aus Phenylmagnesiumbromid und p-Toluolsulfochlorid in Äther (Wedekind, Schenk, *B.* **54**, 1610). — Krystalle (aus Petroläther). F: 73° (Chaix).

Phenyl-p-tolyl-sulfon, 4-Methyl-diphenylsulfon $C_{13}H_{12}O_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (H 418; E I 208). *B.* Beim Behandeln von Phenyl-p-tolyl-sulfid in Eisessig mit Wasserstoffperoxyd (Gilman, Robinson, Beaber, *Am. Soc.* **48**, 2717; vgl. a. Chaix, *Bl.* [4] **53** [1933], 702). Über Bildung aus Benzolsulfonsäure und Toluoldampf oder aus p-Toluolsulfonsäure und Benzoldampf bei 135—140° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers vgl. H. Meyer, *A.* **433**, 342. Aus Benzolsulfochlorid und p-Tolylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung (Gi., Fothergill, *Am. Soc.* **51**, 3506). Durch Kochen von p-Toluolsulfonsäure-phenylester und anderen aromatischen p-Toluolsulfonsäureestern mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Toluol (Gi., B., Myers, *Am. Soc.* **47**, 2050). Aus p-Toluolsulfochlorid und Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung (Wedekind, Schenk, *B.* **54**, 1610; Gi., Fo.). — Plättchen (aus Ligroin). F: 124,5° (W., Sch.), 127—128° (Gaythwaite, Kenyon, Phillips, *Soc.* **1928**, 2283). — Liefert beim Erhitzen mit Selen Phenyl-p-tolylselenid (Gay., K., Ph.).

[4-Chlor-phenyl]-p-tolyl-sulfon, 4′-Chlor-4-methyl-diphenylsulfon $C_{13}H_{11}O_2ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einleiten von Chlorbenzoldampf in p-Toluolsulfonsäure oder von Toluoldampf in p-Chlor-benzolsulfonsäure bei 160° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (H. Meyer, *A.* **433**, 345). — Blättchen. F: 128°. — Liefert beim Einleiten von mit Kohlendioxyd verd. Chlor 4-Chlor-benzolsulfochlorid und 4′.x-Dichlor-4-methyl-diphenylsulfon $C_{13}H_{10}O_2Cl_2S$ (Nadeln; F: 120—121°).

[2.5-Dichlor-phenyl]-p-tolyl-sulfon, 2′.5′-Dichlor-4-methyl-diphenylsulfon $C_{13}H_{10}O_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H. Meyer, *A.* **433**, 347). — Blättchen (aus Benzol). F: 139°.

4-Chlor-3.4′-dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{13}O_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Toluol und Pyrosulfurylchlorid auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (Steinkopf, Buchheim, *B.* **54**, 2965). Aus 2-Chlor-toluol und p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Petroläther bei 50—55° (St., B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Toluol.

Di-p-tolylsulfid, 4.4′-Dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}S = (CH_3\cdot C_6H_4)_2S$ (H 419; E I 209). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Brom-toluol mit Kupfer(I)-rhodanid in Pyridin und wenig Wasser auf 220—250° (Rosenmund, Harms, *B.* **53**, 2235). Bei der Einw. von p-Tolylmagnesiumbromid in Äther auf Di-p-tolyldisulfoxyd $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. Nr. 1521) (Gilman, Smith, Parker, *Am. Soc.* **47**, 858). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56—57° (R., H.).

Di-p-tolylsulfoxyd, 4.4′-Dimethyl-diphenylsulfoxyd $C_{14}H_{14}OS = (CH_3\cdot C_6H_4)_2SO$ (H 419). Liefert beim Erhitzen mit Natriumphenyl in Benzol im Rohr in einer Stickstoffatmosphäre auf 80—90° 3.6-Dimethyl-diphenylensulfid (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2370) (Fuchs, *M.* **53/54**, 443; vgl. a. F., Gross, *B.* **63** [1930], 1013). Beim Behandeln mit Natriumbenzyl in Toluol entsteht ein rotes Produkt, das bei der Zersetzung mit Salzsäure p-Tolyl-benzyl-sulfoxyd und Di-p-tolylsulfoxyd liefert (F., *M.* **53/54**, 439).

Di-p-tolylsulfon, 4.4′-Dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{14}O_2S = (CH_3\cdot C_6H_4)_2SO_2$ (H 419; E I 209). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Toluol bei 0° mit Pyrosulfurylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Steinkopf, Buchheim, *B.* **54**, 2967) oder mit Fluorsulfonsäure (St., *J. pr.* [2] **117**, 21). Durch Erhitzen von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure mit Toluol auf 220—240° (H. Meyer, *A.* **433**, 337). Beim Leiten von Toluoldampf über o- oder p-Phenolsulfonsäure oder über Phenol-disulfonsäure-(2.4) bei 150—160° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers, neben anderen Produkten (Meyer, *A.* **433**, 349). Durch Kochen von p-Toluolsulfonsäurephenylester mit p-Tolylmagnesiumbromid in Äther + Toluol (Gilman, Beaber, Myers, *Am. Soc.* **47**, 2050) und von p-Toluolsulfojodid mit Di-p-tolylquecksilber in Tetrachlorkohlenstoff (Whitmore, Thurman, *Am. Soc.* **45**, 1069). — *Darst.* Man leitet bei 180° Toluoldampf über 93%ige Schwefelsäure unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (Meyer, *A.* **433**, 338). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Alkohol). F: 159° (Meyer, *A.* **433**, 338, 348). — Bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure entsteht in der Kälte 3.3′-Dinitro-4.4′-dimethyl-diphenylsulfon, auf dem Wasserbad 3.5.3′.5′-Tetranitro-4.4′-dimethyl-diphenylsulfon (Meyer, *A.* **433**, 340).

[β-Oxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid, β-p-Tolylmercapto-äthylalkohol, Monothioäthylenglykol-S-p-tolyläther $C_9H_{12}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus p-Tolylmercaptan und β-Chlor-äthylalkohol in konz. Natronlauge auf dem Wasserbad (FROMM, KOHN, *B.* **54**, 322). — Öl. Kp_{30}: 174°; Kp: 282—283° (Zers.) (F., K.). Löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Ligroin (F., K.). — Liefert beim Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Salzsäure [β-Chlor-äthyl]-p-tolyl-sulfid (F., K., *B.* **54**, 325). — Anwendung als Lösungsmittel im Zeugdruck: Höchster Farbw., D.R.P. 391007; *C.* **1924** I, 2012; *Frdl.* **14**, 1123.

1.2-Bis-p-tolylmercapto-äthan, Äthylen-bis-p-tolylsulfid, Dithioäthylenglykol-di-p-tolyläther $C_{16}H_{18}S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (E I 209). *B.* Beim Erhitzen von Thio-p-kresol mit Äthylenbromid in alkoh. Kalilauge (BELL, BENNETT, *Soc.* **1928**, 3190) sowie mit p-Toluolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] in Sodalösung oder weniger gut in Natronlauge (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* **47**, 1451). — Tafeln (aus Alkohol). F: 81° (B., B.). — Gibt bei der Oxydation mit 25%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig 2 stereoisomere Äthylen-bis-p-tolylsulfoxyde (B., B.).

[β-Oxy-äthyl]-p-tolyl-sulfoxyd $C_9H_{12}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid und Wasserstoffperoxyd in Eisessig (FROMM, KOHN, *B.* **54**, 322). — Öl. Löslich in Äther. — Zersetzt sich von 100° an und liefert beim Erhitzen auf 192° unter 12 mm Druck geringe Mengen [β-Oxy-äthyl]-p-tolyl-sulfon und andere Produkte.

1.2-Bis-p-tolylsulfin-äthan, Äthylen-bis-p-tolylsulfoxyd $C_{16}H_{18}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (E I 209). *B.* Entsteht in 2 stereoisomeren Formen bei der Oxydation von Äthylen-bis-p-tolylsulfid mit 25%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig; man trennt die Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Toluol (BELL, BENNETT, *Soc.* **1928**, 3191).

α-Form. Tafeln (aus Alkohol). F: 173—174° (Zers.) (BELL, BENNETT, *Soc.* **1928**, 3191). Kann aus Benzol, Toluol, Xylol, Alkohol, Butylalkohol, Isoamylalkohol und Essigester umkrystallisiert werden. Unlöslich in Wasser.

β-Form. Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127° (Zers.) (BELL, BENNETT, *Soc.* **1928**, 3191). Leichter löslich als die α-Form. Unlöslich in Wasser.

[β-Oxy-äthyl]-p-tolyl-sulfon, β-p-Tolylsulfon-äthylalkohol $C_9H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 419). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von [β-Oxy-äthyl]-p-tolyl-sulfoxyd unter 12 mm Druck auf 192°, neben anderen Produkten (FROMM, KOHN, *B.* **54**, 323). Aus dem Natriumsalz der p-Toluolsulfinsäure und β-Chlor-äthylalkohol in Gegenwart von Natronlauge auf dem Wasserbad (F., K.). — Nadeln. F: 39°. Kp_{13}: 230°.

1-p-Tolylmercapto-2-p-tolylsulfon-äthan, [β-p-Tolylmercapto-äthyl]-p-tolyl-sulfon $C_{16}H_{18}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von α-p-Tolylmercapto-β-p-tolylsulfon-äthylen oder von α-p-Tolylsulfin-β-p-tolylsulfon-äthylen mit Zinkstaub in Eisessig (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1027). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117° bis 118°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther.

1.2-Bis-p-tolylsulfon-äthan, Äthylen-bis-p-tolylsulfon $C_{16}H_{18}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 419; E I 209). *B.* Bei der Oxydation von 1.2-Bis-p-tolylmercapto-äthan (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* **47**, 1451) oder 1-p-Tolylmercapto-2-p-tolylsulfon-äthan mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig in der Wärme (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1027). Bei der Reduktion von α.β-Bis-p-tolylsulfon-äthylen (F., S., *B.* **55**, 1029), 1-p-Tolylmercapto-1.2-bis-p-tolylsulfon-äthan oder 1.1.2-Tris-p-tolylsulfon-äthan mit Zinkstaub und Eisessig (F., S., *B.* **55**, 1024). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 199—200° (F., S., *B.* **55**, 1024, 1027).

α.β-Bis-p-tolylmercapto-äthylen, Vinylen-bis-p-tolylsulfid $C_{16}H_{16}S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH{:}CH \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Thio-p-kresol mit α.β-Dichlor-äthylen in alkoh. Kalilauge (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1021). Beim Erwärmen von 1.2-Dibrom-1.2-bis-p-tolylmercapto-äthan oder α.β-Dibrom-α.β-bis-p-tolylmercapto-äthylen mit Zinkstaub in Eisessig (F., S., *B.* **55**, 1022). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure in Eisessig auf 60—70°, namentlich in Gegenwart von p-Tolylmercaptan, 1.1.2-Tris-p-tolylmercapto-äthan. Spaltet beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig, mit Zinn und alkoh. Salzsäure oder mit Natrium und Alkohol p-Tolylmercaptan ab (F., S., *B.* **55**, 1026).

α-p-Tolylmercapto-β-p-tolylsulfon-äthylen, [β-p-Tolylmercapto-vinyl]-p-tolyl-sulfon $C_{16}H_{16}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH{:}CH \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von α.β-Bis-p-tolylmercapto-äthylen in Benzol mit Permanganat und verd. Schwefelsäure (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1027). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Äther. — Liefert beim Erwärmen

mit Zinkstaub und Eisessig 1-p-Tolylmercapto-2-p-tolylsulfon-äthan. Ist gegen Brom in Chloroform-Lösung indifferent.

α-p-Tolylsulfin-β-p-tolylsulfon-äthylen $C_{16}H_{16}O_3S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH:CH\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von α.β-Bis-p-tolylmercapto-äthylen in Eisessig mit Wasserstoffperoxyd bei Zimmertemperatur (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1028). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122—123°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. Die Lösung in Alkohol gibt mit wenig verdünnter Natronlauge eine gelbe Färbung. — Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig entsteht 1-p-Tolylmercapto-2-p-tolylsulfon-äthan. Addiert kein Halogen. Die Lösung in Alkohol liefert mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon des p-Tolyl-sulfon-acetaldehyds und Di-p-tolyldisulfid.

α.β-Bis-p-tolylsulfon-äthylen, Vinylen-bis-p-tolylsulfon $C_{16}H_{16}O_4S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH:CH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von α.β-Bis-p-tolylmercapto-äthylen mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 90° (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1029). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150° (F., S.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Äther (F., S.). Löst sich zum Teil in verdünnter heißer Natronlauge und fällt beim Erkalten unverändert wieder aus (F., S.). — Wird durch 5%ige Permanganat-Lösung nicht angegriffen (F., S.). Addiert kein Halogen (F., S., *B.* **55**, 1019). Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol das Phenylhydrazinsalz der p-Toluolsulfinsäure und das Phenylhydrazon des p-Tolylsulfon-acetaldehyds (F., S., *B.* **55**, 1029). Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid: GILMAN, PETERSON, *Am. Soc.* **48**, 425.

Bis-p-tolylmercapto-acetylen $C_{16}H_{14}S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C:C\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.2-Dibrom-1.2-bis-p-tolylmercapto-äthan mit alkoh. Kalilauge (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1022). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101—102° (F., S.). — Die Lösung in Chloroform liefert mit Brom unter Kühlung α.β-Dibrom-α.β-bis-p-tolylmercapto-äthylen (F., S.). Lagert beim Erwärmen mit Eisessig und 50%iger Schwefelsäure auf 50—60° Wasser an unter Bildung von p-Tolylmercapto-monothioessigsäure-S-p-tolylester $CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (F., S., *B.* **55**, 1025). Setzt sich mit Äthylmagnesiumbromid in siedendem Äther nicht um (GILMAN, SHUMAKER, *Am. Soc.* **47**, 515).

1.2-Dichlor-1.2-bis-p-tolylmercapto-äthan, α.β-Bis-p-tolylmercapto-äthylendichlorid $C_{16}H_{16}Cl_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von α.β-Bis-p-tolylmercapto-äthylen in Chloroform unter Kühlung (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1021). — Krystalle (aus Benzol). F: 138°. — Ziemlich beständig.

1.2-Dibrom-1.2-bis-p-tolylmercapto-äthan, α.β-Bis-p-tolylmercapto-äthylendibromid $C_{16}H_{16}Br_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Bis-p-tolylmercapto-äthylen und Brom in Chloroform unter Kühlung (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1021). — Krystallpulver (aus Petroläther). F: 72°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren, besonders unter vermindertem Druck, unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Bis-p-tolylmercapto-acetylen. Gibt beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig α.β-Bis-p-tolylmercapto-äthylen.

α.β-Dibrom-α.β-bis-p-tolylmercapto-äthylen, Di-p-tolylmercapto-acetylendibromid $C_{16}H_{14}Br_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CBr:CBr\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Bis-p-tolylmercapto-acetylen und Brom in Chloroform unter Kühlung (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1022). — Krystalle (aus Eisessig). F: 99—100°. — Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig α.β-Bis-p-tolylmercapto-äthylen.

1.1.2-Tris-p-tolylmercapto-äthan, p-Tolylmercaptoacetaldehyd-di-p-tolylmercaptal $C_{23}H_{24}S_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot S)_2CH\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von α.β-Bis-p-tolylmercapto-äthylen, am besten in Gegenwart von p-Tolylmercaptan, in Eisessig mit 50%iger Schwefelsäure auf 60—70° (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1023). — Blättchen (aus Alkohol). F: 62—63°.

1-p-Tolylmercapto-1.2-bis-p-tolylsulfon-äthan, p-Tolylmercapto-athylen-bis-p-tolylsulfon $C_{23}H_{24}O_4S_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von 1.1.2-Tris-p-tolylmercapto-äthan in Äther mit Permanganat und verd. Schwefelsäure (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1023). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. — Die Lösung in siedendem Eisessig liefert mit Zinkstaub 1.2-Bis-p-tolylsulfon-äthan und Thio-p-kresol.

1.1.2-Tris-p-tolylsulfon-äthan $C_{23}H_{24}O_6S_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2)_2CH\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von 1.1.2-Tris-p-tolylmercapto-äthan in Eisessig mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in der Kälte (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1024). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 222—223°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 1.2-Bis-p-tolylsulfon-äthan und Thio-p-kresol.

p-Tolylacetonylsulfid, p-Tolylmercapto-aceton $C_{10}H_{12}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (H 421). Zur Bildung aus Thio-p-kresol-natrium und Chloraceton vgl. TRÖGER, v. SEELEN, *J. pr.* [2] **105**, 223. — Hellgelbes Öl. — Natriumdisulfit-Verbindung $C_{10}H_{12}OS + NaHSO_3$. Farbloser Niederschlag.

p-Tolylacetonylsulfon, p-Tolylsulfon-aceton $C_{10}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (H 421; E I 210). Beim Behandeln mit 2-Amino-benzaldehyd in alkoh. Natronlauge entsteht 3-p-Tolylsulfon-2-methyl-chinolin (TRÖGER, MENZEL, *J. pr.* [2] **103**, 193); einmal wurde hierbei eine bei 125° schmelzende basische Verbindung erhalten (T., M., *J. pr.* [2] **103**, 192). Liefert mit 3-Methoxy-2-amino-benzaldehyd in alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad 8-Methoxy-3-p-tolylsulfon-2-methyl-chinolin (T., PAPE, *J. pr.* [2] **114**, 203).

α'-Chlor-α-p-tolylsulfon-aceton $C_{10}H_{11}O_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen von α'-Brom-α-p-tolylsulfon-aceton mit Silberchlorid in Alkohol (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 225). — Blättchen (aus Alkohol). F: 140°.

α'-Brom-α-p-tolylsulfon-aceton $C_{10}H_{11}O_3BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$ (H 421). *B.* Aus p-Tolylsulfonaceton und Brom in Eisessig (TRÖGER, v. SEELEN, *J. pr.* [2] **105**, 212; T., PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 225). — Liefert beim Behandeln mit Silberchlorid in Alkohol in der Hitze α'-Chlor-α-p-tolylsulfon-aceton; reagiert analog mit Silberjodid (T., P.).

α'-Jod-α-p-tolylsulfon-aceton $C_{10}H_{11}O_3IS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2I$. *B.* Durch Erhitzen von α'-Brom-α-p-tolylsulfon-aceton mit Silberjodid in Alkohol (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 226). — Nadeln. F: 102°. Löslich in warmer Essigsäure.

α-[4-Chlor-phenylsulfon]-α'-p-tolylsulfon-aceton $C_{16}H_{15}O_5ClS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus α'-Brom-α-[4-chlor-phenylsulfon]-aceton und dem Natriumsalz der p-Toluolsulfinsäure oder aus α'-Brom-α-p-tolylsulfon-aceton und dem Natriumsalz der 4-Chlor-benzolsulfinsäure in Alkohol auf dem Wasserbad (TRÖGER, v. SEELEN, *J. pr.* [2] **105**, 216). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in 70%iger Essigsäure, schwer in siedendem Alkohol. — Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd im Rohr bei 165° 3-[4-Chlor-phenylsulfon]-2-[p-tolylsulfonmethyl]-chinolin.

Oxim $C_{16}H_{16}O_5NClS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 214° (TRÖGER, v. SEELEN, *J. pr.* [2] **105**, 216).

α-[4-Brom-phenylsulfon]-α'-p-tolylsulfon-aceton $C_{16}H_{15}O_5BrS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus α'-Brom-α-p-tolylsulfon-aceton und dem Natriumsalz der 4-Brom-benzolsulfinsäure in Alkohol (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 239). — Blättchen (aus Alkohol). F: 163°. Schwer löslich in Alkohol.

α.α'-Bis-p-tolylsulfon-aceton $C_{17}H_{18}O_5S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2)_2CO$ (H 421). Liefert beim Erhitzen mit 2-Amino-benzaldehyd im Rohr auf 155° 3.ω-Bis-p-tolylsulfon-chinaldin (TRÖGER, v. SEELEN, *J. pr.* [2] **105**, 212).

3-p-Tolylmercapto-2.4-dioxo-pentan, ms-p-Tolylmercapto-acetylaceton $C_{12}H_{14}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylaceton und Di-p-tolyldisulfoxyd $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. Nr. 1521) in Natriumäthylat-Lösung (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1726). — F: 53°. Löslich in verd. Alkalien. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung.

p-Tolylacetylsulfid, Thioessigsäure-S-p-tolylester $C_9H_{10}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ (H 421). Liefert beim Verbacken mit Aluminiumchlorid geringe Mengen 4-Methyl-acetophenon und schwarze teerige Produkte (KROLLPFEIFFER, Mitarb., *B.* **58**, 1656).

p-Tolylsulfon-dibromessigsäurenitril, Dibromcyanmethyl-p-tolyl-sulfon $C_9H_7O_2NBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CBr_2 \cdot CN$ (E I 210). Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol p-Tolylsulfon-essigsäurenitril (TRÖGER, WUNDERLICH, *J. pr.* [2] **101**, 170).

4-Rhodan-toluol, p-Tolylrhodanid $C_8H_7NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CN$ (H 422). Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 20° 2-Nitro-4-rhodan-toluol und geringere Mengen 3-Nitro-4-rhodan-toluol (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1379).

Trithiokohlensäure-di-p-tolylester, Di-p-tolyl-trithiocarbonat $C_{15}H_{14}S_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S)_2CS$. *B.* Aus Thio-p-kresol und Thiophosgen in verd. Natronlauge (AUTENRIETH, HEFNER, *B.* **58**, 2154). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

p-Tolylmercaptoessigsäure, S-p-Tolyl-thioglykolsäure $C_9H_{10}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 422; E I 211). *B.* Durch Einw. von Di-p-tolyldisulfoxyd $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. Nr. 1521) auf Malonester, Cyanessigester oder Acetessigester in alkoh. Natriumäthylat-Lösung und anschließende Verseifung (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1725).

Durch Verseifen von p-Tolylmercapto-monothioessigsäure-S-p-tolylester (s. u.) mit siedender alkoholischer Kalilauge (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1025). — Tafeln. F: 92,5° (BR., SM.), 93° (F., S.), 95° (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 300). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,5 \times 10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit berechnet) (BR.; BR., ROLLMANN, *B.* **62**, 2695).

p-Tolylsulfon-essigsäure, Carboxymethyl-p-tolyl-sulfon $C_9H_{10}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 422). *B.* Beim Aufbewahren von p-Tolylmercaptoessigsäure in Eisessig mit 30%igem Wasserstoffperoxyd bei Zimmertemperatur (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1025). — Krystalle (aus Benzol). F: 117,5—118,5° (F., S.). — Beim Erhitzen mit 2-Amino-benzaldehyd auf 160—170° entsteht 2-Oxy-3-p-tolylsulfon-chinolin (TRÖGER, KÖPPEN-KASTROP, *J. pr.* [2] **104**, 358). Umsetzung mit Diazoniumverbindungen: T., BERNDT, *J. pr.* [2] **102**, 33.

p-Tolylsulfon-essigsäure-amid $C_9H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 423). Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd im Rohr bei 160—170° 2-Oxy-3-p-tolylsulfon-chinolin (TRÖGER, KÖPPEN-KASTROP, *J. pr.* [2] **104**, 357). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung eine Verbindung $C_{15}H_{15}O_3N_3S$ (braunrote Blättchen; F: 160°); analog entsteht mit o-Toluoldiazoniumchlorid eine Verbindung $C_{16}H_{17}O_3N_3S$ (ziegelrote Nadeln; F: 178°) und mit 2-Methoxy-benzol-diazoniumchlorid eine Verbindung $C_{16}H_{17}O_4N_3S$ (dunkelrote Nadeln; F: 200) (T., BERNDT, *J. pr.* [2] **102**, 30).

p-Tolylsulfon-essigsäure-nitril, Cyanmethyl-p-tolyl-sulfon $C_9H_9O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 423). *B.* Aus p-Tolylsulfon-dibromessigsäurenitril beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol (TRÖGER, WUNDERLICH, *J. pr.* [2] **101**, 170). — Bei der Einw. von 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von wenig Pyridin entsteht 2-Nitro-α-p-tolylsulfon-zimtsäurenitril (T., KÖPPEN-KASTROP, *J. pr.* [2] **104**, 351). Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von wenig Natronlauge auf dem Wasserbad oder in wäßrig-alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur 3-p-Tolylsulfon-2-amino-chinolin (T., K., *J. pr.* [2] **104**, 353).

p-Tolylmercapto-monothioessigsäure-S-p-tolylester $C_{16}H_{16}OS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Bis-p-tolylmercapto-acetylen mit Eisessig und 50%iger Schwefelsäure auf 50—60° (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1025). — Öl. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Alkohol. — Gibt bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge p-Tolylmercapto-essigsäure.

α-p-Tolylmercapto-propionsäure, S-p-Tolyl-thiomilchsäure $C_{10}H_{12}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Thio-p-kresol mit α-Brom-propionsäure in Natronlauge (v. AUWERS, THIES, *B.* **53**, 2296). Durch Einw. von Di-p-tolyldisulfoxyd $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. Nr. 1521) auf Methylmalonester in Natriumäthylat-Lösung und folgende Hydrolyse des erhaltenen flüssigen Äthylesters (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1723, 1726). — Krystalle (aus Benzin). F: 77,5—78,5° (v. AU., TH.), 75° (B., S.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (v. AU., TH.). — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Thionylchlorid und Aluminiumchlorid ein rotes Öl und geringe Mengen eines gelblichen, bei 117° schmelzenden Produkts (v. AU., TH., *B.* **53**, 2297).

β-p-Tolylmercapto-propionsäure, S-p-Tolyl-thiohydracrylsäure $C_{10}H_{12}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 424). *B.* Durch Erhitzen von Thio-p-kresol in Natronlauge mit β-Chlorpropionsäure (ARNDT, *B.* **56**, 1276) oder mit β-Brom-propionsäure (KROLLPFEIFFER, SCHULTZE, *B.* **56**, 1821). — Schuppen (aus Ligroin). F: 70° (A.), 71—72° (K., SCH.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Wasser (A.). — Liefert beim Aufbewahren in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 4-Oxo-6-methyl-thiochroman (A.; K., SCH.).

β-p-Tolylsulfin-propionsäure, [β-Carboxy-äthyl]-p-tolyl-sulfoxyd $C_{10}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von β-p-Tolylmercapto-propionsäure in Eisessig mit 1 Mol Wasserstoffperoxyd in der Kälte (ARNDT, *B.* **58**, 1625). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen rot bis blauviolett; mit Wasser fällt die Säure unverändert wieder aus.

β-p-Tolylsulfon-propionsäure, [β-Carboxy-äthyl]-p-tolyl-sulfon $C_{10}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 424). *B.* Bei kurzem Kochen von β-p-Tolylmercapto-propionsäure mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ARNDT, *B.* **58**, 1625). — Nadeln (aus Wasser). F: 112—113°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure ohne Veränderung.

β-p-Tolylmercapto-buttersäure $C_{11}H_{14}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Thio-p-kresol und β-Chlor-buttersäure in Natronlauge auf dem Wasserbad (KROLLPFEIFFER, Mitarb., *B.* **58**, 1663). — Prismen (aus Petroläther). F: 44—45°. Kp_{10}: 193°. — Liefert beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure 4-Oxo-2.6-dimethyl-thiochroman.

[2.5-Dichlor-phenyl]-p-tolyl-disulfid, 2'.5'-Dichlor-4-methyl-diphenyldisulfid $C_{13}H_{10}Cl_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 2.5-Dichlor-thiophenol auf Di-p-tolyl-disulfoxyd $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. Nr. 1521) (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181) oder auf 3-Nitro-benzolthiosulfonsäure-S-p-tolylester $O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. Nr. 1520) in siedendem Alkohol (GIBSON, MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 1823). — Nadeln (aus Petroläther). F: 71—72° (S., G., *Soc.* **125**, 182).

Di-p-tolyl-disulfid, 4.4'-Dimethyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot S-)_2$ (H 425; E I 212). *B.* Aus Thio-p-kresol bei der Einw. von 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 207; *C.* **1927** II, 51; **1928** I, 2710), bei der Einw. von Natriumtrithionat in Natronlauge (Silesia, Verein chem. Fabr., D.R.P. 490716; *C.* **1930** I, 3356; *Frdl.* **16**, 464), bei der Einw. von Nitrosylchlorid (RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1312), bei der Einw. von Chlorpikrin in alkoh. Kalilauge in Kohlendioxyd-Atmosphäre (NEKRASSOW, MELNIKOW, *B.* **62**, 2094; Ж. **61**, 2053) oder von p-Toluolsulfochlorid und gepulvertem Kaliumhydroxyd in Äther bei —2° bis —6° (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 859). Beim Erhitzen von p-Tolylmercaptomagnesiumbromid (S. 393) in Äther mit Kupfer(II)-chlorid (GIL., PA., *Am. Soc.* **46**, 2826) und bei der Einw. von Jod auf p-Tolylmercaptomagnesiumjodid in Äther (GIL., KING, *Am. Soc.* **47**, 1140). Neben anderen Produkten beim Behandeln von α-p-Tolylsulfin-β-p-tolylsulfon-äthylen in Alkohol mit Phenylhydrazin (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1020). Durch thermische Zersetzung von p-Tolyl-[4-methyl-triphenylmethyl]-sulfid bei ca. 200° (SCHÖNBERG, Mitarb., *B.* **62**, 2561) und von Benzophenon-di-p-tolylmercaptal oder ähnlichen Mercaptalen bei ca. 210° (SCH., Mitarb., *B.* **62**, 2559). Neben anderen Produkten beim Kochen von p-Toluolsulfonsäurephenylester mit p-Tolylmercaptomagnesiumjodid in Äther + Toluol (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 860). Aus Di-p-tolyl-disulfoxyd $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. Nr. 1521) bei der Einw. von p-Tolylmercaptomagnesiumjodid in Äther + Toluol (GIL., SMITH, PA.), beim Behandeln mit Thio-p-kresol in Alkohol (SMILES, GIB., *Soc.* **125**, 181) oder besser in Äther bei Gegenwart von überschüssigem gepulvertem Kaliumhydroxyd unter Kühlung (GIL., SMITH, PA., *Am. Soc.* **47**, 859). Aus [3-Carboxy-phenyl]-p-tolyl-disulfid beim Erwärmen mit Sodalösung oder beim Stehenlassen mit Natronlauge, neben anderen Produkten (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 182).

F: 46° (NEKRASSOW, MELNIKOW, *B.* **62**, 2094; Ж. **61**, 2053), 45—46° (SCHÖNBERG, Mitarb., *B.* **62**, 2560), 45,5° (GILMAN, KING, *Am. Soc.* **47**, 1140), 45,2° (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 207; *C.* **1927** II, 51; **1928** I, 2710). — Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure im Rohr entsteht 4-Nitro-benzoesäure (VAN H.).

Di-p-tolyldisulfoxyd, 4.4'-Dimethyl-diphenyldisulfoxyd $C_{14}H_{14}O_2S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO-)_2$ (H 425; E I 212). Vgl. p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolylester $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, Syst. Nr. 1521.

Di-p-tolyldisulfon, 4.4'-Dimethyl-diphenyldisulfon $C_{14}H_{14}O_4S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2-)_2$ (H 427; E I 212). *B.* Neben anderen Produkten aus p-Toluolsulfochlorid bei der Einw. von Kupferpulver in trocknem Pyridin unter Kühlung (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 236) oder von Natriumjodid in Aceton (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESZ, ILSE, *M.* **49**, 45). Durch Oxydation von Di-p-tolyl-disulfoxyd $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. Nr. 1521) mit Wasserstoffperoxyd in Acetanhydrid + Eisessig (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 860). — F: 212° (G.-F., R., I.), 211° (K., Mitarb.). Absorption von Röntgenstrahlen: AOYAMA, KIMURA, NISHINA, *Z. Phys.* **44** [1927], 814; CHRISTIANSEN, *Z. El. Ch.* **34**, 639. Löslich in Aceton (G.-F., R., I.).

p-Tolylthiohypochlorit, p-Toluolsulfensäurechlorid, p-Tolylschwefelchlorid $C_7H_7ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SCl$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf Thio-p-kresol in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung und Ausschluß von Licht und Luftfeuchtigkeit (LECHER, *B.* **58**, 412; L., HOLSCHNEIDER, D.R.P. 423232; *C.* **1926** I, 1716; *Frdl.* **15**, 271). — Stechend riechende, rote Flüssigkeit. $Kp_{2,5}$: 77,5—78,5° (korr.) (L.; L., H.). — Bei der Einw. von Ammoniak in Äther unter Kühlung entsteht wahrscheinlich das nicht näher beschriebene Imid der p-Toluolsulfensäure $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot S)_2NH$ (L., *B.* **58**, 416). Lagert in Tetrachlorkohlenstoff Äthylen an unter Bildung von [β-Chlor-äthyl]-p-tolyl-sulfid (L., *B.* **58**, 414). Liefert beim Behandeln mit Anilin in Äther N-Phenyl-S-p-tolyl-thiohydroxylamin (Syst. Nr. 1932) (L., *B.* **58**, 415). Bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Äther erhält man Phenyl-p-tolylsulfid (L., *B.* **58**, 414).

Tetrathiophosphorsäure-tri-p-tolylester, Tri-p-tolyl-tetrathiophosphat $C_{21}H_{21}S_4P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot S)_3PS$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 4 Mol Thio-p-kresol in überschüssiger 10%iger Natronlauge mit 1 Mol Phosphorsulfochlorid $PSCl_3$ (AUTENRIETH, MEYER, *B.* **58**, 845). — Tafeln (aus Alkohol). F: 121—122°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3-Brom-4-methylmercapto-toluol, Methyl-[2-brom-4-methyl-phenyl]-sulfid C_8H_9BrS, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von 1 Mol Brom auf Methyl-p-tolyl-sulfid in Tetrachlorkohlenstoff (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 209; *C.* **1927** II, 51; **1928** I, 2710). Man behandelt diazotiertes 3-Brom-4-amino-toluol mit einer Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium, verseift den gebildeten Äthylxanthogensäureester mit alkoh. Kalilauge und methyliert das erhaltene 3-Brom-4-mercapto-toluol mit Dimethylsulfat (VAN H., *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 212). — E: —15,8° bis —16°. Kp_{758}: 275—275,5°; Kp_{30}: 162—163°; Kp_{15-16}: 150,8—151°. D_4^{15}: 1,4696. — Beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung entstehen 3-Brom-4-methylsulfon-benzoesäure und 3-Brom-4-methylsulfon-toluol.

(Formel: CH_3 / Br / $S\cdot CH_3$)

3-Brom-4-methylsulfon-toluol, Methyl-[2-brom-4-methyl-phenyl]-sulfon $C_8H_9O_2BrS = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-4-methylmercapto-toluol mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 211; *C.* **1927** II, 51; **1928** I, 2710). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99—100°. — Liefert bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat 3-Brom-4-methylsulfon-benzoesäure.

3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{12}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Nitrierung von Di-p-tolylsulfon mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (H. MEYER, *A.* **433**, 340). — Gelbliche Plättchen (aus Eisessig). F: 160°. Löslich in Alkohol.

(Formel: NO_2, NO_2; $CH_3\cdot C_6H_3\cdot SO_2\cdot C_6H_3\cdot CH_3$)

2-Nitro-4-rhodan-toluol, 3-Nitro-4-methyl-phenylrhodanid $C_8H_6O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben wenig 3-Nitro-4-rhodan-toluol bei der Nitrierung von p-Tolylrhodanid mit Salpeterschwefelsäure bei 20° (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1379). Beim Behandeln von diazotiertem 2-Nitro-4-amino-toluol mit Kupfer(I)-rhodanid und Kaliumrhodanid in Wasser (CH., Co.). — Blaßgelbe Nadeln. F: 40°.

(Formel: CH_3 / NO_2 / $S\cdot CN$)

2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Jod-3-nitro-toluol mit Natriumsulfid in Alkohol (BOGERT, MANDELBAUM, *Am. Soc.* **45**, 3054). — Dunkelrote Prismen (aus Aceton), die beim Verreiben ein gelbes Pulver geben. F: 125—126° (korr.).

(Formel: NO_2, NO_2; $CH_3\cdot C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_3\cdot CH_3$)

3-Nitro-4-rhodan-toluol, 2-Nitro-4-methyl-phenylrhodanid $C_8H_6O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel (E I 214). *B.* Neben viel 2-Nitro-4-rhodan-toluol bei der Nitrierung von p-Tolylrhodanid mit Salpeterschwefelsäure bei 20° (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1379). Beim Behandeln von diazotiertem 3-Nitro-4-amino-toluol mit Kupfer(I)-rhodanid und Kaliumrhodanid in Wasser (CH., Co.) oder mit Kaliumrhodanid und Kobaltchlorid in Wasser (BOGERT, ALLEN, *Am. Soc.* **49**, 1319). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 125° (korr.) (B., A.), 125° (CH., Co.).

(Formel: CH_3 / NO_2 / $S\cdot CN$)

2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$, s. nebenstehende Formel (E I 214). *B.* Durch Erwärmen von 4-Jod-3-nitro-toluol in Alkohol mit Natriumdisulfid (BOGERT, ALLEN, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 532; *C.* **1926** II, 2062). Man hydrolysiert 3-Nitro-4-rhodan-toluol mit Alkalilauge zum entsprechenden Thiophenol und oxydiert an der Luft (B., A., *Am. Soc.* **49**, 1319). — F: 175—175,5° (korr.).

(Formel: O_2N, NO_2; $CH_3\cdot C_6H_3\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3\cdot CH_3$)

6-Chlor-3-nitro-4-methylsulfon-toluol, Methyl-[5-chlor-2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfon $C_8H_8O_4NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfinsäure-(4) durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz in Methanol oder weniger gut durch Einw. von Dimethylsulfat in Natronlauge (DANN, DAVIES, *Soc.* **1929**, 1053). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°. — Wird von Oxydationsmitteln nur schwer angegriffen.

(Formel: CH_3 / Cl / NO_2 / $SO_2\cdot CH_3$)

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{10}O_{10}N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Nitrierung von Di-p-tolylsulfon mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (H. MEYER, *A.* **433**, 340). — Nadeln (aus Eisessig). F: 266°. Unlöslich in Alkohol.

(Formel: NO_2, NO_2; $CH_3\cdot C_6H_2\cdot SO_2\cdot C_6H_2\cdot CH_3$; NO_2, NO_2)

Derivate der Selen- und Telluranalogen des p-Kresols.

Phenyl-p-tolyl-selenid $C_{13}H_{12}Se = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phenyl-p-tolyl-sulfon mit gepulvertem Selen (GAYTHWAITE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1928**, 2283). — Hellgelbe, bewegliche Flüssigkeit. Kp: 305—312°; Kp_{20}: 175—178°. — Liefert beim Kochen mit Permanganat-Lösung Phenyl-p-tolyl-selenoxyd und Diphenylselenoxyd-carbonsäure-(4).

Phenyl-p-tolyl-selenoxyd $C_{13}H_{12}OSe = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SeO\cdot C_6H_5$ und salzartige Derivate. *B.* Beim Kochen von Phenyl-p-tolyl-selenid mit der berechneten Menge Permanganat-Lösung (GAYTHWAITE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1928**, 2284). Aus dem Dibromid (s. u.) mit 15%iger Natronlauge (G., K., PH.). — Nadeln (aus Benzol). F: 131—133°. — Versuche zur optischen Spaltung mit d-Campher-sulfonsäure: G., K., PH. — Phenyl-p-tolyl-seleniddibromid $C_{13}H_{12}Br_2Se = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SeBr_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Phenyl-p-tolyl-selenid in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (GAYTHWAITE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1928**, 2283). Orangerote Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 149—150°.

Di-p-tolylselenid, 4.4'-Dimethyl-diphenylselenid $C_{14}H_{14}Se = (CH_3\cdot C_6H_4)_2Se$ (H 427). *B.* Entsteht zuweilen als Nebenprodukt bei der Aufspaltung von p-Tolylselenocyanat mit alkoh. Natronlauge (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 337, 344). Neben anderen Produkten beim Behandeln von diazotiertem p-Toluidin mit Kaliumselenocyanat in Wasser (CHALLENGER, PETERS, HALÉVY, *Soc.* **1926**, 1654). — *Darst.* Man behandelt diazotiertes p-Toluidin mit Kaliumselenid-Lösung (LEICESTER, *Org. Synth.* **18** [1938], 28). — F: 70° (B., SEIBERT, *B.* **66** [1933], 712 Anm. 24), 69,5—70,5° (CH., P., H.).

Di-p-tolylseleniddichlorid $C_{14}H_{14}Cl_2Se = (CH_3\cdot C_6H_4)_2SeCl_2$ (H 427). F: 177,5—178,5° (CHALLENGER, PETERS, HALÉVY, *Soc.* **1926**, 1654).

p-Tolylselenocyanat, p-Tolylselencyanid, p-Tolylcyanselenid $C_8H_7NSe = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem p-Toluidin und Kaliumselenocyanat in essigsaurer Lösung (CHALLENGER, PETERS, HALÉVY, *Soc.* **1926**, 1654; BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 338). Aus Tri-p-tolylwismutdichlorid und Kaliumselenocyanat in Petroläther, neben anderen Produkten (CH., P., H., *Soc.* **1926**, 1652). — Charakteristisch riechende Krystalle. F: 55—56° (CH., P., H.), 56° (B., SEIBERT, *B.* **66** [1933], 712 Anm. 24). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (CH., P., H.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (CH., P., H.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Natronlauge Di-p-tolyldiselenid (CH., P., H., *Soc.* **1926**, 1654); hierbei entsteht zuweilen auch Di-p-tolylselenid (B., R., *J. pr.* [2] **123**, 337, 344). Die Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) und mit Salpeterschwefelsäure bei —10° bis —15° ergibt vorwiegend [3-Nitro-4-methyl-phenyl]-selenocyanat neben [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-selenocyanat; bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure bei Zimmertemperatur tritt gleichzeitig Oxydation ein, und man erhält Bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-diselenid und geringere Mengen 3-Nitro-4-methyl-phenylseleninsäure (CH., P., *Soc.* **1928**, 1369).

p-Tolylselenessigsäure, Se-p-Tolyl-selenoglykolsäure, Carboxymethyl-p-tolyl-selenid $C_9H_{10}O_2Se = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-carboxymethyl-p-tolyl-selenoniumbromid über den Schmelzpunkt (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2299). Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von p-Tolyl-selenmercaptan (H **6**, 427) mit Natriumchloracetat in verd. Alkohol (MORGAN, PORRITT, *Soc.* **127**, 1758; BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 340). — Prismen (aus Wasser). F: 98° (M., P.), 97—98° (B., R., *J. pr.* [2] **123**, 340), 96—97° (E., Mitarb.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine karminrote Färbung (M., P.). Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,3\times 10^{-4}$ (B., R., *B.* **62**, 2694). — Die Oxydation mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd ergibt p-Toluolseleninsäure (P., *Soc.* **1927**, 29). Liefert in Chloroform bei Einw. von 1 Mol Brom p-Tolylselenoglykolsäure-dibromid (M., P., *Soc.* **127**, 1759), bei Anwendung von mehr als 2 Mol Brom p-Tolyl-selen-tribromid (Syst. Nr. 1591a) (M., P.; E., Mitarb., *Soc.* **1928**, 2300; B., SEIBERT, *B.* **66** [1933], 709). — Gibt krystallinische, in Wasser lösliche Alkalisalze (M., P., *Soc.* **127**, 1758). — Ammoniumsalz. Krystalle. Löslich in Wasser (M., P.). — Kupfersalz. Grün, unlöslich (M., P.).

Se-p-Tolyl-selenoglykolsäure-dibromid, Carboxymethyl-p-tolyl-selendibromid $C_9H_{10}O_2Br_2Se = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SeBr_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf p-Tolylselenoglykolsäure (MORGAN, PORRITT, *Soc.* **127**, 1759; EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2299) oder auf Methyl-carboxymethyl-p-tolyl-selenoniumbromid in Tetrachlorkohlenstoff (E., Mitarb.). — Gelbe Nadeln. F: 103—104° (Zers.) (E., Mitarb.; vgl. M., P.). Zersetzt sich an feuchter Luft (M., P.).

Methyl-carboxymethyl-p-tolyl-selenoniumhydroxyd, Base des Methyl-p-tolyl-selenetins $C_{10}H_{14}O_3Se = (CH_3)(CH_3\cdot C_6H_4)Se(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Bromid entsteht beim Aufbewahren von nicht näher beschriebenem Methyl-p-tolyl-selenid mit Bromessigsäure (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2296, 2299). — Bromid $C_{10}H_{13}O_2Se\cdot Br$. Nadeln, die bei 85° bis 88° erweichen, wieder fest werden und dann den Schmelzpunkt der p-Tolylselenoglykolsäure (s. o.) zeigen. Liefert bei der Einw. von Brom in Tetrachlorkohlenstoff p-Tolyl-selenoglykolsäure-dibromid.

Di-p-tolyldiselenid, 4.4'-Dimethyl-diphenyldiselenid $C_{14}H_{14}Se_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot Se-)_2$ (H 428). *B.* Durch Kochen von p-Tolylselenocyanat mit alkoh. Natronlauge (CHALLENGER, PETERS, HALÉVY, *Soc.* **1926**, 1654). — F: 47°.

[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-selenocyanat, [3-Nitro-4-methyl-phenyl]-selencyanid $C_8H_6O_2N_2Se$, s. nebenstehende Formel. *B.* Als Hauptprodukt bei der Nitrierung von p-Tolylselenocyanat mit Salpetersäure (D: 1,5) oder mit Salpeterschwefelsäure bei —10° (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1370). Bei der Einw. von Kaliumselenocyanat auf diazotiertes 2-Nitro-4-amino-toluol in schwefelsaurer Lösung (CH., P., *Soc.* **1928**, 1374). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 69—70°. — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine rote Färbung. Liefert bei der Einw. von Kaliumhydroxyd 3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyldiselenid (CH., P., *Soc.* **1928**, 1369).

CH_3 · C_6H_3 · NO_2 · Se·CN

3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyldiselenid $C_{14}H_{12}O_4N_2Se_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Als Hauptprodukt bei der Behandlung von p-Tolylselenocyanat mit Salpeterschwefelsäure bei Zimmertemperatur (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1369). Bei der Einw. von Kaliumhydroxyd auf [3-Nitro-4-methyl-phenyl]-selenocyanat (CH., P.). Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-methyl-phenylseleninsäure mit Zink und Salzsäure (CH., P.). — Gelbe Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 69°. — Wird durch wäßr. Alkalilauge nicht angegriffen. Liefert bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure 3-Nitro-4-methyl-phenylseleninsäure (CH., P., *Soc.* **1928**, 1370).

CH_3·$C_6H_3(NO_2)$·Se·Se·$C_6H_3(NO_2)$·CH_3

[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-selenocyanat, [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-selenocyanid $C_8H_6O_2N_2Se$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben überwiegenden Mengen [3-Nitro-4-methyl-phenyl]-selenocyanat bei der Nitrierung von p-Tolylselenocyanat mit Salpetersäure (D: 1,5) oder Salpeterschwefelsäure bei —10° (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1370). Bei der Einw. von Kaliumselenocyanat auf diazotiertes 3-Nitro-4-amino-toluol in schwefelsaurer Lösung (CH., P., *Soc.* **1928**, 1374). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 150°. — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine rote Färbung.

CH_3 · C_6H_3 · NO_2 · Se·CN

Methyl-phenyl-p-tolyl-telluroniumhydroxyd $C_{14}H_{16}OTe = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Te(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$ (vgl. E I 216).

a) Inaktive Form. — Jodid $C_{14}H_{15}Te \cdot I$ (E I 216). Beim Aufbewahren mit dem Silbersalz der d-Campher-β-sulfonsäure in Aceton scheidet sich das l-Methyl-phenyl-p-tolyl-telluronium-[d-campher-β-sulfonat] (amorph; zeigt Mutarotation) und mit dem Silbersalz der α-Brom-d-campher-π-sulfonsäure in Aceton das d-Methyl-phenyl-p-tolyl-telluronium-[α-brom-d-campher-π-sulfonat] (Krystalle; F: 180—181°; zeigt Mutarotation) aus (LOWRY, GILBERT, *Soc.* **1929**, 2873, 2875).

b) Rechtsdrehende Form. — Jodid $C_{14}H_{15}Te \cdot I$. *B.* Entsteht gelegentlich beim Behandeln von d-Methyl-phenyl-p-tolyl-telluronium-[d-campher-β-sulfonat] in Aceton mit Kaliumjodid in der Kälte (meist wird das inaktive Jodid erhalten) (LOWRY, GILBERT, *Soc.* **1929**, 2875). Wurde nicht rein erhalten. Blaßgelber Niederschlag. F: 70—72°. Zeigt Mutarotation.

c) Linksdrehende Form. — Jodid $C_{14}H_{15}Te \cdot I$. *B.* Entsteht beim Behandeln von l-Methyl-phenyl-p-tolyl-telluronium-[α-brom-d-campher-π-sulfonat] mit Kaliumjodid in Aceton (LOWRY, GILBERT, *Soc.* **1929**, 2874). Wurde nicht rein erhalten. Blaßgelb. F: 67° bis 68°. Fast unlöslich in Wasser. Zeigt Mutarotation.

Diphenyl-p-tolyl-telluroniumhydroxyd $C_{19}H_{18}OTe = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Te(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Umsetzung von 1 Mol Di-p-tolyl-telluriddichlorid in Toluol mit 2 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther und aufeinanderfolgende Behandlung des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure und mit Kaliumjodid-Lösung (LEDERER, *B.* **53**, 1436). — Bromid $C_{19}H_{17}Te \cdot Br$. Nadeln (aus Wasser). F: 228—229°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{19}H_{17}Te \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 219—220°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, Toluol und Äther. — $C_{19}H_{17}Te \cdot I + HgI_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 222—223°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. — Pikrat $C_{19}H_{17}Te \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 132—133°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

[BEHRLE]

4. *ω-Oxy-toluol, Benzylalkohol* $C_7H_8O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 428; E I 217).

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Zum Vorkommen im äther. Jasminöl (von Jasminum odoratissimum L.) vgl. TSUCHIHASHI, TASAKI, *Chem. Abstr.* **1919**, 767; *J. Soc. chem. Ind.* **38** [1919], 117 A. Benzylalkohol findet sich im Castoreum (Bibergeil) (WALBAUM, ROSENTHAL, *J. pr.* [2] **117**, 227; PFAU, *Perfum. essent. Oil Rec.* **18**, 206; *C.* **1927** II, 2122).

B. Entsteht aus Benzylchlorid beim Kochen mit Wasser in Gegenwart von Calciumcarbonat (Chem. Fabr. POTT & Co., D.R.P. 484662; *C.* **1930** I, 1052; *Frdl.* **16**, 426). Ausbeuten an Benzylalkohol beim Kochen von Benzylchlorid mit Natronlauge oder Sodalösung unter verschiedenen Bedingungen: GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2071. Benzylfluorid wird durch Kochen mit 10%iger Kaliumcarbonat-Lösung schwerer in Benzylalkohol übergeführt als Benzylchlorid (INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1928**, 2259).

Bei der Hydrierung von Benzaldehyd in Gegenwart kupferhaltiger Katalysatoren bei Temperaturen bis 200° (BASF, D.R.P. 362537; *C.* **1923** II, 478; *Frdl.* **14**, 130), in Gegenwart von Nickel bei 140—150° und ca. 25 Atm. Druck (v. BRAUN, KOCHENDÖRFER, *B.* **56**, 2174) oder bei 150° und 100 mm Druck (GRIGNARD, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37** [1928], 59), in Gegenwart eines Nickel-Kupfer-Kobalt-Katalysators bei 130—170° und 25 Atm. Druck (J. D. RIEDEL, D.R.P. 444665; *C.* **1927** II, 743; *Frdl.* **15**, 394), in Gegenwart von eisenhaltigem Platinschwarz in alkoh. Lösung (FAILLEBIN, *C. r.* **175**, 1078; *A. ch.* [10] **4**, 467, 469), bei Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Aceton (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 311), in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und etwas Chinolin oder geschwefeltem Chinolin in Xylol oder Eisessig (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 2042; RO., JORDAN, *B.* **58**, 161). Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Benzaldehyd mit Natrium in äther. Lösung in Stickstoffatmosphäre (BLICKE, *Am. Soc.* **46**, 2567), mit Natriumamid in Toluol (KASIWAGI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 67; *C.* **1926** II, 205), mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* **430**, 159), mit Calciumhydrid bei Gegenwart von Palladium(II)-chlorid und verd. Alkohol (NIVIÈRE, *Bl.* [4] **29**, 219) oder mit Chrom(II)-chlorid-Lösung (TRAUBE, LANGE, *B.* **58**, 2776). Bildet sich aus Benzaldehyd beim Überleiten mit Alkohol über Ceroxyd-Asbest bei 330° (MILLIGAN, REID, *Am. Soc.* **44**, 204). Entsteht ferner bei der Reduktion von Benzaldehyd mit Magnesiumchlorid-äthylat in Alkohol unter Durchleiten von Wasserstoff oder Stickstoff in der Wärme (MEERWEIN, SCHMIDT, *A.* **444**, 237) oder mit geschmolzenem Aluminiumäthylat in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur (MEE., SCH., *A.* **444**, 233; vgl. a. VERLEY, *Bl.* [4] **41**, 789). Beim Behandeln von Benzaldehyd mit Äthylmagnesiumbromid, Äthylmagnesiumjodid, Isobutylmagnesiumbromid oder Cyclohexylmagnesiumchlorid in Benzol oder sonstigen Lösungsmitteln (HESS, RHEINBOLDT, *B.* **54** 2052; RH., ROLEFF, *J. pr.* [2] **109**, 181); Abhängigkeit der Ausbeute an Benzylalkohol von den Reaktionsbedingungen: RH., RO.; MEISENHEIMER, *A.* **442**, 196.

Aus Benzoin beim Erhitzen mit Blausäure in Alkohol im Rohr auf 130—150° (LACHMAN, *Am. Soc.* **45**, 1534) oder mit Kaliumcyanid auf ca. 160° sowie beim Kochen mit überschüssigem Natriumcyanid in Alkohol (LA.). Zur Bildung durch elektrolytische Reduktion von Benzoesäure (METTLER, *B.* **38** [1905], 1748) vgl. DECANS, DUFOUR, *Bl.* [4] **37**, 1173; FICHTER, STEIN, *Helv.* **12**, 822; BAUR, MÜLLER, *Z. El. Ch.* **34**, 100. Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und etwas Chinolin in siedendem Xylol (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 644) und bei der elektrolytischen Reduktion von Benzamid an Bleikathoden in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° (KINDLER, *Ar.* **1929**, 400). Durch Einw. von 50%iger Schwefelsäure auf Benzylcyanid-natrium (RISING, TSOH-WU ZEE, *Am. Soc.* **50**, 1705). Zur Bildung aus Phenylmagnesiumbromid und Formaldehyd (H **6**, 428) vgl. a. ZIEGLER, *B.* **54**, 739.

Neben Benzoesäure erhält man Benzylalkohol bei der Einw. von Bact. ascendens in Wasser bzw. Bact. xylinum in physiologischer Kochsalz-Lösung aus Benzaldehyd in Gegenwart von Calciumcarbonat unter anaeroben Bedingungen bei 35—37° (MOLINARI, *Bio. Z.* **216**, 210), ferner durch Einw. von Hefe auf Benzaldehyd in 1%iger Natriumdicarbonat-Lösung (KUMAGAWA, *Bio. Z.* **123**, 229).

Darstellung durch Reduktion von Benzaldehyd mit Formaldehyd-Lösung und methylalkoholischer Kalilauge: DAVIDSON, WEISS, *Org. Synth.* **18** [1938], 80; vgl. DA., BOGERT, *Am. Soc.* **57** [1935], 905. Zur technischen Darstellung durch Hydrolyse von Benzylchlorid vgl. ANONYMUS, *Chem. Trade J.* **75** [1925], 733; LORGES, *Rev. Chim. ind.* **34** [1925], 51.

Physikalische Eigenschaften.

E: —15,3° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 390; *C.* **1923** III, 1137). Kp_{760}: 205,78 ± 0,02° (TI.), 205,4—205,7° (korr.) (NORRIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **47**, 842), 205,3° (LECAT, *R.* **45**, 625); Kp_{25}: 105—106° (LANDRIEU, BAYLOCQ, JOHNSON, *Bl.* [4] **45**, 46); Kp_{14}: 98,22° (BRAUER bei v. RECHENBERG, *J. pr.* [2] **101**, 120). Isotherme Kompressibilität unter 0—8 Atm. Überdruck bei 17,85°: 46,429 × 10^{-6}/Atm.; bei 25,02°: 47,359 × 10^{-6}/Atm. (HEBBISEN, *Ann. Phys.* [4] **77**, 217). Zur Viscosität vgl. VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 12. Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. Verdampfungswärme bei 204,25°: 111,58 cal/g (MATHEWS, *Am. Soc.* **48**, 572). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 891,1 kcal/Mol (LANDRIEU, BAYLOCQ, JOHNSON, *Bl.* [4] **45**, 46).

$n_D^{6,5}$: 1,5454; $n_D^{17,1}$: 1,5417 (EISELE, *Ann. Phys.* [4] **76**, 400); n_D^{20}: 1,5403 (LANDRIEU, BAYLOCQ, JOHNSON, *Bl.* [4] **45**, 46), 1,5402 (COX, *Soc.* **119**, 152). Brechungsindices für λ = 589 mμ, 546 mμ und 656 mμ bei verschiedenen Drucken: EI., Ultrarot-Absorptionsspektrum:

LECOMTE, C. r. 178. 1531. Zum Ultraviolett-Absorptionsspektrum vgl. BRODE, J. phys. Chem. 30, 61. Absorption von Röntgentrahlen: AURÉN, Medd. Vet.-Akad. Nobelinst. 4 [1919], Nr. 3, S. 10. Tesla-Luminescenzspektrum: McVICKER, MARSH, STEWART, Soc. 123, 2153. Fluorescenzspektrum des Dampfes bei 110° und 13 mm Druck: MARSH, Soc. 125, 420. Einfluß von Benzylalkohol auf die Rotationsdispersion von d-Bornylacetat: MOESVELD, Versl. Akad Amsterdam 37, 832; C. 1929 I, 1193; II, 386. Intensität und Polarisationszustand des Streulichts bei der Streuung von weißem oder monochromatischem Licht an flüssigem Benzylalkohol: KRISHNAN, Phil. Mag. [6] 50, 704; C. 1926 I, 838; BANERJEE, Indian J. Phys 2, 57; C. 1928 I, 1838; an Oberflächen von Benzylalkohol: RAMAN, RAMDAS, Pr. roy. Soc. [A] 109, 156, 274; C. 1926 I, 838; RAMDAS, Indian J. Phys. 1, 222; C. 1927 II, 2535. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Benzylalkohol: KRISHNAMURTI, Indian J. Phys. 2, 496; C. 1928 II, 2098. Ramaneffekt: DADIEU, KOHLRAUSCH, M. 53/54, 286; B. 63 [1930], 260.

Dielektr.-Konst. bei 14°: 13,63 ($\lambda = 95$ m) (KERR, Soc. 1926, 2798). Über das Dipolmoment von flüssigem Benzylalkohol vgl. SMYTH, Am. Soc. 46, 2155. Dispersion der magnetischen Doppelbrechung: SZIVESSY, Z. Phys. 18, 103; C. 1924 I, 2567.

Benzylalkohol ist sehr leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd und in flüssigem Ammoniak (DE CARLI, G. 57, 351). Zur Löslichkeit in Wasser vgl. TRAUBE, KLEIN, Bio. Z. 120, 115. Löst sich bei 15° in 7 Volumteilen 30%igem Alkohol (PRINS, R. 42, 26). Löslichkeit in Petroläther (Kp: 42—62° und Kp: 80—100°): PRINS; in wäßr. Lösungen von Alkalisalzen verschiedener organischer Säuren: TAMBA, Bio. Z. 145, 417. Lösungsvermögen für Kupfer(II)-chlorid, Calciumchlorid und Calciumbromid bei Temperaturen von 10—70°: LLOYD, Mitarb., Soc. 1928, 665. Über kritische Lösungstemperaturen von Systemen mit Kohlenwasserstoffen vgl. AUBERT, AUBRÉE, C. r. 182, 578. Fällende Wirkung auf Proteine: JACOBSON, C. r. Soc. Biol. 83, 255; C. 1920 I, 783; CHEESEWORTH, COOPER, J. phys. Chem. 33, 724.

Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, Soc. 1928, 1776; in trocknem und in mit Wasser gesättigtem Nitrobenzol: BROWN, BURY, J. phys. Chem. 30, 696; in Alkohol + Benzol: WRIGHT, Soc. 127, 2337. Ebullioskopisches Verhalten in Trichloräthylen: WALDEN, Ann. Acad. Sci. fenn. [A] 29, Nr. 23, S. 14; C. 1928 I, 166. Benzylalkohol enthaltende binäre Azeotrope s. in der untenstehenden Tabelle. Einfluß auf den Dampfdruck von Alkohol-Wasser-Gemischen: WRIGHT, Soc. 121, 2254; 123, 2496.

Benzylalkohol enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Benzylalkohol in Gew.-%	Komponente	Kp_{760} °	Benzylalkohol in Gew.-%
Hexachloräthan [3])	182,0	12	Borneol [3])	204,98	85,8
d-Limonen [9])	176,4	11	m-Kresol [10])	207,1	61
1.4-Dibrom-benzol [1])	204,2	65,5	p-Kresol [10])	206,8	62
Jodbenzol [6])	187,75	12	Glykol [2])	193,1	44
2-Brom-toluol [3])	181,25	7(?)	Guajacol [5])	204,25	43
4-Brom-toluol [6])	184,5	8	Benzylformiat [8])	202,0	—
4-Jod-toluol [8])	203	75(?)	Citronellal [8])	202,9	56
2-Nitro-toluol [7])	204,75	91	Dimethylanilin [1])	193,9	6,5
1.3.5-Triäthyl-benzol [8])	203,2	57	Diäthylanilin [4])	204,1	67
Naphthalin [9])	204,1	60			

[1]) LECAT, R. 47, 14, 17. — [2]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles 45 I [1926], 172. — [3]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles 45 I, 288, 289. — [4]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles 47 I [1927], 25. — [5]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles 47 I, 112. — [6]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles 47 I, 152, 154. — [7]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles 48 I [1928], 16. — [8]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles 48 I, 57. — [9]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles 49 [1929], 20, 22. — [10]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles 49, 113.

Viscosität von Gemischen mit Cyclohexanon: MARDLES, Soc. 125, 2250. Einfluß auf die Viscosität von Kautschuk-Lösungen in Benzol bei 20°: LE BLANC, KRÖGER, Z. El. Ch. 27, 349. Oberflächenspannung einer gesättigten wäßrigen Lösung bei 15°: TRAUBE, SOMOGYI, Bio. Z. 120, 97. Viscosität und Oberflächenspannung von Lösungen von Celluloseacetat in Gemischen aus Benzylalkohol und Cyclohexanon: MARDLES, Soc. 125, 2250. Schaumbildung wäßr. Lösungen bei 18°: BARTSCH, Koll. Beih. 20, 5; C. 1925 I, 2363. Adsorption der Dämpfe durch Tierkohle: ALEXEJEWSKI, Ж. 55, 417; C. 1925 II, 642.

Tyndall-Kegel der Lösung in Wasser: TRAUBE, KLEIN, *Koll.-Z.* **29**, 236; *C.* **1922** I, 233. Dielektr.-Konst. von Gemischen mit Benzol bei 14°: KERR, *Soc.* **1926**, 2798. Depolarisierende Wirkung von Benzylalkohol + Aceton bei der Elektrolyse in saurer Lösung an Platinanoden: MARIE, LEJEUNE, *J. Chim. phys.* **26**, 247. Elektrische Leitfähigkeit des Dampfes und der Flüssigkeitstropfen während der beginnenden Verbrennung mit Luft: BENNETT, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 299; *C.* **1927** II, 1336. Elektrische Leitfähigkeit von wäßr. Benzylalkohol-Lösungen bei An- und Abwesenheit von Natriumchlorid, Kaliumbromid oder Calciumchlorid bei 7°: MICHAELIS, FUJITA, *Ph. Ch.* **110**, 271. Elektromotorische Kraft von Benzylalkohol enthaltenden Konzentrationsketten: M., F. Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwischen der wäßr. Lösung und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULVARSKAYA, *Ph. Ch.* **123**, 329. Einfluß von Benzylalkohol auf das Potential einer Platinanode in verd. Schwefelsäure: FICHTER, UHL, *Helv.* **3**, 35.

Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Natrium-β-naphtholat und Alkyljodiden in Benzylalkohol bei 50,5°: COX, *Soc.* **117**, 500; der Zersetzung von Benzoldiazoniumchlorid in Benzylalkohol bei 40°: PRAY, *J. phys. Chem.* **30**, 1480. Einfluß von Benzylalkohol auf die Oxydation von Natriumsulfit durch Sauerstoff im Dunkeln und im Licht: BÄCKSTRÖM, *Am. Soc.* **49**, 1469; *Trans. Faraday Soc.* **24**, 604; *C.* **1929** I, 836; ALYEA, BÄ., *Am. Soc.* **51**, 98. Erhöhung des Entflammungspunktes von reinem und von 44%igem Alkohol durch Benzylalkohol: WRIGHT, *Soc.* **121**, 2250, 2252. Hemmender Einfluß auf die Reduktion von Fehlingscher Lösung und auf die Jodstärke-Reaktion: JACOBSON, *C. r. Soc. Biol.* **85**, 299; *C.* **1921** III, 1463.

Chemisches Verhalten.

Photochemische Zersetzung von Benzylalkohol durch Sonnenlicht oder ultraviolettes Licht bei Gegenwart von Uranylsalzen: ALOY, VALDIGUIÉ, *Bl.* [4] **37**, 1139. Zersetzt sich beim Erhitzen in der Bombe auf 425° unter Bildung von Benzol, Toluol, Methan, Äthylen, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasserstoff (HERNDON, REID, *Am. Soc.* **50**, 3067, 3071). Bei längerem Erhitzen im Glasrohr auf 210—215° erhält man Dibenzyläther, Toluol und Benzaldehyd (LACHMAN, *Am. Soc.* **45**, 2358). Beim Überleiten über Kupfer (vgl. H **6**, 429) bei 230° und 330° entstehen Toluol, Benzaldehyd und Benzoesäure in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen (HARA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 409; *C.* **1926** II, 2658). Beim Behandeln mit Palladium-Bariumsulfat in siedendem Xylol erhält man Dibenzyläther und geringe Mengen Benzaldehyd (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 2042). Weitere Kondensationsreaktionen s. u.

Die elektrolytische Oxydation führt je nach den Reaktionsbedingungen zu Benzaldehyd oder Benzaldehyd und Benzoesäure (KOIDZUMI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 383; *C.* **1928** II, 2331). Entzündungstemperatur im Gemisch mit Luft: BENNETT, MARDLES, *Soc.* **1927**, 3155; MASSON, HAMILTON, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 1337; **20**, 814; *C.* **1928** I, 943; II, 1986. Gibt beim Belichten an der Luft in Gegenwart von Anthrachinon Benzoesäure (ECKERT, D.R.P. 383030; *Frdl.* **14**, 442). Beim Leiten eines Gemisches von Benzylalkoholdampf mit Luft über Silber-Asbest bei 300° entsteht Benzaldehyd in ca. 80% Ausbeute (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* **170**, 260; *Bl.* [4] **29**, 98); verwendet man statt Luft Sauerstoff unter 30—40 mm Druck bei 320—330°, so wird die Ausbeute auf 90% erhöht (MOU., MI., *C. r.* **171**, 652; *Bl.* [4] **29**, 98). Beim Leiten mit Luft über Zinkoxyd-Bimsstein unter vermindertem Druck bei 330° entsteht ebenfalls Benzaldehyd (OTTENSOOSER, *Bl.* [4] **41**, 324). Leitet man Benzylalkohol mit Luft über Vanadin(V)-oxyd-Bimsstein bei 400—480°, so erhält man Benzaldehyd und wenig Benzoesäure (SCHORYGIN, KISBER, SMOLJANIKOWA, *Ž. prikl. Chim.* **2**, 150; *C.* **1929** II, 730); bei Anwendung von Zinnvanadat als Katalysator und einer Temperatur von 280—290° erhält man beträchtliche Mengen Benzoesäure (MAXTED, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 103 T; *C.* **1928** I, 3029). Beim Erhitzen von Benzylalkohol in Cumol oder anderen Lösungsmitteln unter Durchleiten von Luft oder Sauerstoff bei Gegenwart von Kupfer, Nickel oder anderen Katalysatoren und Zusätzen wie Chinolin, Nitrobenzol, 1.3-Dinitro-benzol oder Gemischen aus diesen erhält man Benzaldehyd, Dibenzyläther, Benzoesäure und andere Produkte, deren Mengen weitgehend von den Reaktionsbedingungen abhängen (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 1094). Bei der Dehydrierung mit Kupferoxyd oder anderen Katalysatoren in Chinolin, 1.3-Dinitro-benzol oder in Gemischen beider erhält man je nach den Reaktionsbedingungen bis zu 93% Benzaldehyd (ZETZSCHE, ZALA, *Helv.* **9**, 288). Beim Behandeln von Benzylalkohol mit Stickoxyd in Gegenwart von Alkalibenzylat entsteht Benzaldehyd (WIELAND, *B.* **61**, 2383). Bei der Einw. von Stickstofftetroxyd in Chloroform (vgl. H **6**, 430) erhält man gleiche Mengen Benzaldehyd und Benzoesäure (BASS, JOHNSON, *Am. Soc.* **46**, 460). Geschwindigkeit der Oxydation durch wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung bei 21°: TRONOW, LUKANIN, PAWLINOW, Ж. **59**, 1174, 1184; *C.* **1928** I, 2925. Zur Geschwindigkeit der Oxydation durch Chromsäure-Lösung oder verd. Salpetersäure bei 17—19° vgl. TRO., UDODOW, TSCHISHOWA, Ж. **59**, 1151, 1154; *C.* **1928** I, 2924. Bei der Oxydation von Benzylalkohol in alkal. Lösung bei 138—140° (SMITH, LYONS, *Am. Soc.*

48, 3166) oder von Natriumbenzylat in siedendem Benzol (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* 50, 2735) mit Nitrobenzol entsteht Benzoesäure; beim Erhitzen von Benzylalkohol mit 1.3-Dinitro-benzol in alkal. Lösung erfolgt Verkohlung (SM.; LY.). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 180—190° erfolgt Oxydation unter Bildung von Benzaldehyd-phenylhydrazon und Anilin (ODDO, GIACALONE, *G.* 58, 299).

Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol 96,2%igem Hydrazin im Rohr auf 140—180° Toluol; beim Erhitzen mit 4 Mol 97,8%igem Hydrazin auf 180° entsteht Hexahydrotoluol (E. MÜLLER, KRAEMER-WILLENBERG, *B.* 57, 578). Über Verzögerung der Hydrierung bei Gegenwart von Palladium(II)-oxyd durch Eisen(II)-chlorid vgl. SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 46, 1690. Leitet man Chlor im Dunkeln in eine kalte Lösung von Benzylalkohol in verd. Natronlauge, so bildet sich ein gelbes Öl (vielleicht Benzylhypochlorit), das sich an der Luft unter Bildung von Benzaldehyd und Chlorwasserstoff zersetzt (CHATTAWAY, BACKEBERG, *Soc.* 123, 3002).

Benzylalkohol liefert beim Erwärmen mit 10n-Natronlauge auf dem Wasserbad (LACHMAN, *Am. Soc.* 45, 2358) oder beim Erhitzen mit wenig Schwefelsäuretrihydrat auf 130° (SENDERENS, *C. r.* 178, 1413) sowie bei 8-tägigem Aufbewahren mit $^1/_2$ Volumen Schwefelsäuretrihydrat in der Kälte (S., *C. r.* 182, 612) Dibenzyläther. Auch beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat oder besser mit Natriumdisulfat erhält man Dibenzyläther und andere nicht näher untersuchte Produkte (S., *C. r.* 188, 1073). Beim Erhitzen auf ca. 170° in Gegenwart von wenig Schwefelsäuretrihydrat entsteht Polybenzyl (S. 409) (S., *C. r.* 178, 1413). Bei mehrstündiger Einw. von 2 Vol. Schwefelsäuretrihydrat in der Kälte erhält man ein Kohlenwasserstoffgemisch, das beim Erhitzen unter Aufblähung in ein gelbes, fluorescierendes Harz übergeht (S., *C. r.* 182, 612). Benzylalkohol läßt sich durch Einw. von 70—78%iger Schwefelsäure in ein Öl überführen (PETRI & STARK, D.R.P. 349088; *C.* 1922 IV, 51; *Frdl.* 14, 956), das bei der Oxydation mit Natriumdichromat und Schwefelsäure in ein Gemisch aus 2- und 4-Benzyl-benzaldehyd übergeht (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 410054; *C.* 1925 I, 1911; *Frdl.* 15, 269). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Chlorwasserstoff in Benzol im Rohr bei 100°: PETRENKO-KRITSCHENKO, BOGATSKI, LUBMAN, *Ph. Ch.* 115, 298; Ж. 58, 217. Beim Einleiten von Ammoniak in eine mit Aluminiumoxyd versetzte Lösung von Benzylalkohol in Nitrobenzol anfangs in der Kälte, später bei 170—210° entstehen Benzylamin, Dibenzylamin und Tribenzylamin; mit Anilin in Tetralin entsteht in analoger Reaktion Benzylanilin; ersetzt man Aluminiumoxyd durch Titan- oder Thoriumoxyd, so entsteht daneben viel Dibenzyläther (ROSENMUND, JOITHE, *B.* 58, 2056). Einw. von Hydrazin s. oben. Durch Behandeln mit Aluminiumchlorid in Petroläther oberhalb 40° erhält man Benzylchlorid (HUSTON, *Am. Soc.* 46, 2778).

Geschwindigkeit der Reaktion von Natriumbenzylat mit Alkyljodiden in Alkohol oder Butylalkohol bei 0—60°: HAYWOOD, *Soc.* 121, 1913; vgl. GOLDSWORTHY, *Soc.* 1926, 1104. Bei der Einw. auf Benzol bei Gegenwart von 70%iger Schwefelsäure bei 40° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 725) oder von Phosphorpentoxyd (NAMETKIN, KURSSANOW, Ж. 60, 918; *C.* 1929 I, 996) entsteht außer Diphenylmethan (H 6, 430) 1.4-Dibenzyl-benzol, das auch durch Einw. von Diphenylmethan in Gegenwart von Phosphorpentoxyd erhalten wird (N., K.). Einw. von Nitrobenzol und 1.3-Dinitro-benzol s. oben. Mit Toluol und 70%iger Schwefelsäure entstehen 4-Methyl-diphenylmethan und Anthracen; reagiert analog mit o-, m- und p-Xylol (M., B., *M.* 53/54, 728).

Beim Leiten von Benzylalkohol und Methanol über entwässerten Alaun entsteht Methylbenzyläther; analog verläuft die Reaktion mit Alkohol (MAILHE, DE GODON, *Bl.* [4] 27, 330). Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] 35, 744. Beim Erhitzen mit Butylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäuredihydrat oder Natriumdisulfat erhält man Butylbenzyläther und Dibenzyläther (SENDERENS, *C. r.* 188, 1075); mit Isoamylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäuredihydrat entstehen Isoamylbenzyläther, Dibenzyläther und Diisoamyläther (S., *C. r.* 178, 1414); analog verlaufen die Reaktionen mit anderen Alkoholen (S., *C. r.* 178, 1414; 188, 1075; S., ABOULENC, *C. r.* 183, 831). Beim Erhitzen mit Natriumbenzylat auf 150° erhält man Dibenzyläther sowie Natriumbenzoat und Toluol (LACHMAN, *Am. Soc.* 45, 2359). Über Kondensation von Benzylalkohol mit sich selbst s. oben. Durch Einw. von Phenol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Petroläther oder Schwefelkohlenstoff bei 20—30° erhält man 4-Benzyl-phenol (HUSTON, *Am. Soc.* 46, 2777), bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure außerdem noch 2-Benzyl-phenol (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 733). Reagiert mit Pikrinsäure und Natriumhydroxyd mit explosionsartiger Heftigkeit (SMITH, LYONS, *Am. Soc.* 48, 3166). Beim Erhitzen mit 2 Mol Resorcin und Schwefelsäure (D: 1,84) auf 140—150° erhält man 6-Oxy-9-phenyl-fluoron (Syst. Nr. 2517) (SEN, SARKAR, *Am. Soc.* 47, 1084).

Beim Sättigen eines Gemisches von Benzylalkohol und überschüssigem Formaldehyd mit Chlorwasserstoff entstehen Chlormethyl-benzyl-äther, Benzylchlorid und Formaldehyd-

dibenzylacetat (CARRÉ, *C. r.* **186**, 1629; *Bl.* [4] **43**, 768). Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Reaktion mit Acetaldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: ADKINS, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1370. Beim Kochen eines Gemisches von Benzylalkohol, Aluminiumbenzylat und Zimtaldehyd unter vermindertem Druck entstehen Zimtalkohol und Benzaldehyd (PONNDORF, *Z. ang. Ch.* **39**, 139). Eine Lösung von Benzophenon in Benzylalkohol liefert bei mehrmonatiger Einw. von Sonnenlicht (vgl. CIAMICIAN, SILBER, *B.* **36** [1903], 1576; *G.* **34** II, 133) Benzaldehyd, Benzpinakon, Triphenyl-äthylenglykol und harzige Produkte (COHEN, *R.* **39**, 249). Bei längerer Elektrolyse eines Gemisches aus Benzylalkohol und Formamid zwischen Platinelektroden unter Kühlung bilden sich Benzaldehyd, geringe Mengen Allophansäurebenzylester und andere Produkte (SCHAUM, *B.* **56**, 2462). Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäure und Trichloressigsäure in Benzol-Lösung im Rohr bei 100°: PETRENKO-KRITSCHENKO, BOGATSKI, LUBMAN, *Ph. Ch.* **115**, 298; Ж. **58**, 217. Bei der Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid entsteht neben 4-Nitro-benzoesäure-benzylester auch etwas Benzylchlorid (MEISENHEIMER, *A.* **446**, 81). Geschwindigkeit der Umsetzung mit 4-Nitrobenzoylchlorid in Äther bei 25°: NORRIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **47**, 842; No., *Ph. Ch.* **130**, 668. Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Benzylcyanid in Gegenwart von Nickel auf 110—130° unter 20 Atm. Wasserstoff-Druck bilden sich geringe Mengen Benzyl-β-phenäthyl-amin (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1998). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Urethan in Benzylalkohol entsteht Benzylidendiurethan (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **44**, 1541).

Biochemisches Verhalten; Verwendung; Analytisches.

Über die Oxydation von Benzylalkohol im menschlichen und tierischen Körper und seine Abscheidung als Hippursäure im Harn vgl. NIELSEN, HIGGINS, *Ber. Physiol.* **11**, 352; *C.* **1922** I, 988; SNAPPER, GRÜNBAUM, STURKOP, *Bio. Z.* **155**, 168; *Nederl. Tijdschr. Geneesk.* **68** II, 3125; *C.* **1925** I, 702; DIACK, LEWIS, *J. biol. Chem.* **77**, 90. Oxydation durch Enzyme in Gegenwart von Sauerstoff: BERTHO, *A.* **474**, 24. Über Versuche zur enzymatischen Oxydation vgl. ferner CIAMICIAN, GALIZZI, *G.* **52** I, 9. Hemmung der Wirkung von Diastase und Toxinen durch Benzylalkohol: JACOBSON, *C. r. Soc. Biol.* **83**, 255, 1054; *C.* **1920** I, 783; III, 777. — Zusammenfassende Angaben über das physiologische Verhalten von Benzylalkohol: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 169; über Toxizität in Beziehung zur Verwendung als technisches Lösungsmittel vgl. F. FLURY, O. KLIMMER in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 161; über das physiologische Verhalten vgl. ferner E. MERCK, *Mercks Jber.* **1919/20**, 14; HIRSCHFELDER, LUNDHOLM, NORRGARD, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **15**, 264; *C.* **1920** III, 525; SHONLE, ROW, *Am. Soc.* **43**, 361; MACHT, *J. Pharm. exp. Therap.* **16** [1921], 6; JACOBSON, LAUGIER, *C. r. Soc. Biol.* **86**, 247; *C.* **1922** I, 889; GRUBER, *Ber. Physiol.* **31**, 318; *C.* **1925** II, 1541. Bactericide Wirkung: TRAUBE, SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 97; JAC., *C. r. Soc. Biol.* **83**, 1350; *C.* **1921** I, 184; COOPER, FORSTNER, *Biochem. J.* **18**, 944; SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 131; *C.* **1925** I, 2699; PENFOLD, GRANT, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **58**, 121; *C.* **1926** I, 3634; CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 720. Gewebsschädigende Wirkung auf Paramäcien, Spermien, Blutkörperchen, Hefe und Keimlinge: RHODE, *Z. exp. Med.* **38**, 508; *C.* **1924** I, 1831; vgl. auch JACOBSON, *C. r. Soc. Biol.* **83**, 1350; *C.* **1921** I, 184.

Verwendung als technisches Lösungsmittel: H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 164; TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 111, 229. Therapeutische Verwendung: COOK, *Am. J. Pharm.* **92**, 14; *C.* **1920** II, 624.

Nachweis in äther. Ölen als Dibenzyloxalat: PFAU, *Perfum. essent. Oil Rec.* **16**, 190; *C.* **1925** II, 1816. Benzylalkohol läßt sich neben schwer esterifizierbaren Alkoholen, z. B. Äthylphenylcarbinol, durch Überführung in das 4-Nitro-benzoat (F: 85°) nachweisen und bestimmen (MEISENHEIMER, *A.* **442**, 194; **446**, 81; M., SCHMIDT, *A.* **475**, 176).

Metallderivate des Benzylalkohols (Benzylate).

$CuCl_2 + 2C_7H_8O$. Grüne Nadeln (LLOYD, Mitarb., *Soc.* **1928**, 666). — Magnesiumchlorid-benzylat $C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot MgCl$. Thermische Zersetzung bei 380—400°: IWANOW, *C. r.* **188**, 1260. — Magnesium-bromid-benzylat $C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot MgBr$. *B.* Aus Benzylalkohol und Äthylmagnesiumbromid (GILMAN, SCHULZE, *R.* **47**, 755, 757). Reaktion mit Brommethyl-äthyl-äther: G., SCH. Zur Einw. von Phosgen vgl. G., SCH. Bei der Einw. von Phenylisocyanat entsteht Carbanilsäurebenzylester. — Kalium-calcium-benzylat $K_2[Ca(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_4]$. *B.* Aus 1 Mol Calciumbenzylat und 2 Mol Kaliumbenzylat in Benzylalkohol + Benzol (MEERWEIN, BERSIN, *A.* **476**, 128). Nadeln (aus Dioxan). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — $CaCl_2 + 3C_7H_8O$ (LLOYD, Mitarb., *Soc.* **1928**, 666). — $CaBr_2 + 3C_7H_8O$. Zerfällt in gesättigter Benzylalkohol-Lösung bei 32° in die Komponenten (LL., Mitarb.). — Zinkbenzylat. Schwer löslich in Benzylalkohol mit schwach saurer Reaktion (MEERWEIN, *A.* **455**, 233). — Aluminiumbenzylat $Al(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_3$. *B.*

Beim Kochen von Benzylalkohol mit angeätzten Aluminiumspänen (PONNDORF, *Z. ang. Ch.* **39**, 139 Anm. 17) oder beim Erwärmen von Aluminium mit Benzylalkohol in Benzol (MEERWEIN, BERSIN, *A.* **476**, 133). Prismen (aus Petroläther). F: 59—60°; $Kp_{2,5}$: 283—284° (meist unter Zersetzung) (M., B.). — Natrium-aluminium-benzylat $Na[Al(OCH_2\cdot C_6H_5)_4]$. Nadeln (aus Benzylalkohol). F: 226—228° (M, B., *A.* **476**, 137). — Kalium-aluminium-benzylat $K[Al(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_4]$. *B.* Aus Kaliumäthylat und Aluminiumäthylat in Benzylalkohol (M., B., *A.* **476**, 137). Nadeln (aus Äther und Benzol). F: 128—129°. — $CoCl_2+4C_7H_8O$. Rote Krystalle (HANTZSCH, *Z. anorg. Ch.* **159**, 297. Wird wie das nachfolgende Salz an der Luft blau, über Phosphorpentoxyd wieder rot. — $CoBr_2+4C_7H_8O$. Rote Krystalle (HA.).

Umwandlungsprodukt von unbekannter Konstitution aus Benzylalkohol.

Polybenzyl $(C_7H_6)_x$ (vgl. H **5**, 295, 306; E I **5**, 151, 152; **6**, 219). *B.* Harzartige Produkte, die dem Polybenzyl aus Benzylchlorid (vgl. BEZZI, *G.* **66** [1936], 491) entsprechen, entstehen aus Benzylalkohol bei der Einw. von Zinkchlorid, Borfluorid, wasserfreier Borsäure oder Phosphorsäure, konz. Schwefelsäure (CANNIZZARO, *A.* **92** [1854], 114) und Schwefelsäuredi- oder trihydrat (SENDERENS, *C. r.* **178**, 143; **182**, 612; S., ABOULENC, *C. r.* **183**, 832). Entsteht auch aus Dibenzyläther beim Behandeln mit Phosphorsäure, konz. Schwefelsäure (CA.) oder Schwefelsäuredi- und trihydrat (S.; S., A.), ferner aus Cyclohexylbenzyläther beim Erhitzen mit Schwefelsäuredihydrat (S., A.). — Amorphes, durchscheinendes, bernsteingelbes Harz. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Terpentinöl (CA.). Wird beim Erhitzen erst weich, schmilzt dann und zersetzt sich schließlich (CA.).

Funktionelle Derivate des Benzylalkohols.

Methylbenzyläther $C_8H_{10}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (H 431; E I 219). *B.* Beim Leiten von Benzylalkohol mit Methanol über entwässerten Alaun bei 185—190°, neben harzartigen Produkten (MAILHE, DE GODON, *Bl.* [4] **27**, 330). — Absorptionsspektrum im nahen Ultrarot: SAPPENFIELD, *Phys. Rev.* [2] **33**, 41; *C.* **1929** I, 1419. Tesla-Lumineszenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2403. — Oxydiert sich bei längerem Aufbewahren im diffusen Licht allmählich unter Bildung von Wasserstoffperoxyd und Methylbenzylätherperoxyd, das sich beim Erhitzen auf 130° oder bei weiterem Belichten im geschlossenen Gefäß zersetzt (CLOVER, *Am. Soc.* **46**, 425). Geschwindigkeit der Umsetzung mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig bei 16—18°: TRONOW, Mitarb., Ж. **59**, 553; *C.* **1928** I, 1016.

Äthylbenzyläther $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 431; E I 219). *B.* Durch Kochen von Benzylfluorid mit Natriumäthylat-Lösung (INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1928**, 2259). Aus Benzylchlorid bei der Einw. von Lithiumäthylat in Alkohol (ROJAHN, SCHULTEN, *B.* **59**, 500) oder von Kaliumäthylat in flüssigem Ammoniak (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 964). Neben viel Toluol beim Kochen von Benzylchlorid mit Zinkstaub und Alkohol (I., I.). Aus Benzylalkohol beim Leiten mit Alkohol über entwässerten Alaun bei 180—190°, neben harzartigen Produkten (MAILHE, DE GODON, *Bl.* [4] **27**, 330), neben Dibenzyläther beim Erhitzen mit Alkohol bei Gegenwart von Schwefelsäuredihydrat (SENDERENS, *C. r.* **178**, 1415). Aus Kaliumbenzylat bei der Einw. von Äthyljodid in flüssigem Ammoniak (WH., MO., A.). Beim Leiten von Benzaldehyd-diäthylacetal im Wasserstoffstrom über gebrauchten Nickelkatalysator bei 180° (SIGMUND, MARCHART, *M.* **48**, 272). — Kp_{744}: 184° (korr.); D_4^{10}: 0,9577 (SE., *C. r.* **178**, 1415). Tesla-Lumineszenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2403. Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2002.

Oxydiert sich bei längerem Aufbewahren im diffusen Licht allmählich unter Bildung von Wasserstoffperoxyd und Äthylbenzylätherperoxyd, das sich beim Erhitzen auf 120—130° oder bei weiterer Belichtung zersetzt (CLOVER, *Am. Soc.* **46**, 427). Entzündungstemperatur von Gemischen mit Luft: MASSON, HAMILTON, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 814; *C.* **1928** II, 1986. Geschwindigkeit der Umsetzung mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig bei 16—18°: TRONOW, Mitarb., Ж. **59**, 553; *C.* **1928** I, 1016. Beim Erhitzen mit Natrium in Wasserstoffatmosphäre auf 130—210° erhält man Äthylphenylcarbinol, wenig Benzylalkohol, Toluol und geringere Mengen Äthylen und Alkohol (SCHORIGIN, *B.* **57**, 1635; vgl. auch SCH., *B.* **56**, 186). DURAND (*C. r.* **172**, 71) erhielt beim Behandeln mit geschmolzenem Natrium oder mit Kalium-Natrium-Legierung eine gelatinöse Masse. Die Lösung in Benzol liefert bei tropfenweiser Zugabe von Titan(IV)-chlorid unter Kühlung und nachfolgendem Erhitzen zum Sieden Diphenylmethan, geringe Mengen 1.3-Dibenzyl-benzol, 1.4-Dibenzyl-benzol und andere Produkte (STADNIKOW, KASCHTANOW, *B.* **61**, 1389; Ж. **60**, 1118). Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 746.

[β-Chlor-äthyl]-benzyl-äther $C_9H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf [β-Oxy-äthyl]-benzyl-äther in Chloroform bei Gegenwart von Dimethylanilin oder Pyridin anfangs unterhalb 30°, dann unterhalb 55° (BENNETT, *Soc.* **127**, 1280; KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 2504). Beim Erwärmen von Benzylalkohol mit p-Toluolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] in Natronlauge auf dem Wasserbad (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 649). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{20}: 124°; D_4^{20}: 1,109; n_D^{20}: 1,5204 (B.).

[β-Jod-äthyl]-benzyl-äther $C_9H_{11}OI = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2I$. *B.* Durch 30-stdg. Erhitzen von [β-Chlor-äthyl]-benzyl-äther mit Natriumjodid in Methanol (BENNETT, HOCK, *Soc.* **1927**, 476). — Öl. Kp_{14}: 148—149°. — Liefert bei der Einw. von Magnesium auf die äther. Lösung und nachfolgenden Zersetzung Äthylbenzyläther.

Propylbenzyläther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 431; E I 219). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Propylalkohol mit Benzylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäuredihydrat (SENDERENS, *C. r.* **178**, 1415). — Kp_{744}: 201° (korr.). D_4^{10}: 0,9447.

[γ-Chlor-propyl]-benzyl-äther $C_{10}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch allmählichen Zusatz von Thionylchlorid zu einer Mischung von [γ-Oxy-propyl]-benzyl-äther und Dimethylanilin unterhalb 60° (BENNETT, HOCK, *Soc.* **1927**, 474). — Öl. Kp_{16}: 129°. D_4^{20}: 1,0706. n_α^{20}: 1,5102. — Gibt bei 6-stdg. Erhitzen mit Natriumsulfid in 50%igem Alkohol γ.γ'-Dibenzyloxy-dipropylsulfid (B., H., *Soc.* **1927**, 480).

Isopropylbenzyläther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Isopropylalkohol mit Benzylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäuredihydrat (SENDERENS, *C. r.* **178**, 1415). — Kp_{744}: 193,5° (korr.). D_4^{10}: 0,9346.

Butylbenzyläther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Butylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäuredihydrat oder Natriumdisulfat (SENDERENS, *C. r.* **178**, 1415; **188**, 1075). — Kp_{744}: 220,5° (korr.); D_4^{10}: 0,9310 (S., *C. r.* **178**, 1415).

[δ-Chlor-butyl]-benzyl-äther $C_{11}H_{15}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf [δ-Oxy-butyl]-benzyl-äther in Gegenwart von Dimethylanilin (BENNETT, HOCK, *Soc.* **1927**, 476). — Blaßgelbes Öl. Kp_{12}: 135°. D_4^{20}: 1,0572. n_α^{20}: 1,5083.

Isobutylbenzyläther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 431). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Isobutylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäuredihydrat oder Natriumdisulfat (SENDERENS, *C. r.* **178**, 1415; **188**, 1075). — Kp_{744}: 212,5° (korr.); D_4^{10}: 0,9250 (S., *C. r.* **178**, 1415). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig bei 16—18°: TRONOW, Mitarb., Ж. **59**, 553; *C.* **1928** I, 1016.

Isoamylbenzyläther $C_{12}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_5H_{11}$ (H 431; E I 219). *B.* Neben Diisoamyläther und Dibenzyläther aus Isoamylalkohol und Benzylalkohol beim Erhitzen mit Schwefelsäuredihydrat auf ca. 125° oder beim Kochen mit Natriumdisulfat (SENDERENS, *C. r.* **178**, 1414; **188**, 1075). — Kp_{744}: 235° (korr.); D_4^{10}: 0,9200 (S., *C. r.* **178**, 1415). — Liefert beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumkohle in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur Toluol und Isoamylalkohol (E. MERCK, D.R.P. 417926; *C.* **1926** I, 226; *Frdl.* **15**, 98).

Cyclopentylbenzyläther $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_5H_9$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentylbromid mit Natriumbenzylat-Lösung (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3089). — Esterartig riechendes Öl. Kp: 226—227°; Kp_{12}: 96—97°.

Cyclohexylbenzyläther $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Einw. von Benzylchlorid (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2031) oder Benzylbromid (CORNUBERT, LE BIHAN, *Bl.* [4] **43**, 77) auf die Natriumverbindung des Cyclohexanols. Neben anderen Produkten aus Cyclohexanol und Benzylalkohol beim Erhitzen in Gegenwart von etwas Schwefelsäuretrihydrat auf 130° bis 135° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **183**, 831) oder beim Kochen mit Natriumdisulfat (S., *C. r.* **188**, 1075). — Bewegliches Öl. Unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillierbar; Kp_{50}: 182—183° (korr.) (S., A.); Kp_{37}: 165,5—166,5° (C., LE B.); Kp_{17}: 146° (SCH.). D_4^{15}: 1,008 (S., A.); D^{20}: 0,9941 (C., LE B.); D_4^{27}: 0,9856 (SCH.). n_D^{20}: 1,5178 (C., LE B.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelsäuredihydrat in Polybenzyl (s. S. 409), Cyclohexen und Wasser (S., A.). Gibt bei längerem Erhitzen mit Natrium im Rohr auf 100° Cyclohexyl-phenyl-carbinol und wenig Toluol (SCH.).

[3-Methyl-cyclohexyl]-benzyl-äther $C_{14}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-1-methyl-cyclohexan mit Natriumbenzylat-Lösung (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3098). Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(3) unbekannter sterischer Zugehörigkeit beim Erhitzen mit Benzylalkohol in Gegenwart von etwas Schwefelsäuretrihydrat (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **183**, 832). — Zersetzt sich teilweise beim Destillieren unter Atmosphärendruck (S., A.); Kp_{50}: 186,5—187,5° (korr.) (S., A.; L., Mitarb.). D_4^{15}: 1,006 (S., A.).

[4-Methyl-cyclohexyl]-benzyl-äther $C_{14}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Entsteht aus 1-Methyl-cyclohexanol-(4) unbekannter sterischer Zugehörigkeit beim Erhitzen mit Benzylalkohol in Gegenwart von etwas 64%iger Schwefelsäure (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **183**, 832) und bei der Einw. von Benzylbromid auf die mit Hilfe von Natriumamid in Äther erhaltene Natriumverbindung (CORNUBERT, LE BIHAN, *Bl.* [4] **43**, 78). — Kp_{50}: 190,5—191,5° (korr.); D_4^{15}: 1,004 (S., A.). Kp_{17}: 153,5—154° (korr.); D^{18}: 0,9681; n_D^{18}: 1,5090 (C., LE B.).

[2.4-Dimethyl-cyclohexyl]-benzyl-äther $C_{15}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_9(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(4) beim Erhitzen mit Benzylalkohol in Gegenwart von etwas Schwefelsäuretrihydrat (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **183**, 832). — Beim Destillieren unter Atmosphärendruck erfolgt teilweise Zersetzung; Kp_{50}: 192—193° (korr.). D_4^{15}: 1,005.

[l-Menthyl]-benzyl-äther $C_{17}H_{26}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$ (H 432). *B.* Aus l-Menthol beim Erhitzen mit Benzylalkohol in Gegenwart von etwas Schwefelsäuretrihydrat (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **183**, 832). — Zersetzt sich teilweise beim Destillieren unter Atmosphärendruck; Kp_{50}: 198—200° (korr.). D_4^{15}: 1,001.

Phenylbenzyläther $C_{13}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 432; E I 220). *B.* Zur Bildung aus Phenol und Benzylchlorid beim Kochen mit Natriummethylat- oder -äthylat-Lösung vgl. CLAISEN, *A.* **442**, 237; VAN ALPHEN, *R.* **46**, 804. Phenylbenzyläther entsteht auch beim Kochen von Phenol mit Benzylchlorid in verd. Natronlauge (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 554) oder in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 656). In geringer Menge beim Erhitzen von Benzolsulfonsäurebenzylester mit überschüssigem Phenol auf 150°, neben anderen Produkten (FÖLDI, *B.* **61**, 1613). Aus Phenol und Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid in siedender verdünnter Natronlauge (BAW, *J. indian chem. Soc.* **3**, 103; *C.* **1926** II, 1643; vgl. a. v. MEYER, *C.* **1909** II, 1801). — F: 39° (Po., A.; BAW; SH., ST.). Kp: 286—288° (CL.), 284—286° (F.); Kp_{35}: 178—179° (Po., A.).

Bei 4-stdg. Kochen erfolgt teilweise Zersetzung unter Bildung von Toluol, Phenol und anderen Produkten (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 656). Auch beim Erhitzen mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumkohle in Eisessig erfolgt Spaltung unter Bildung von Toluol und Phenol (E. MERCK, D.R.P. 407487; *C.* **1925** I, 1808; *Frdl.* **14**, 421). Beim Erhitzen mit 4 Grammatomen Natrium in Wasserstoffatmosphäre auf 200—240° entstehen Phenol, Toluol und geringe Mengen Benzol; bei längerem Erwärmen mit Natrium im Rohr auf 100° erhält man hauptsächlich Benzhydrol, Phenol und wenig Toluol (SCHORIGIN, *B.* **57**, 1633, 1635). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Bromwasserstoff in Eisessig bei 18—20°: TRONOW, LADIGINA, *B.* **62**, 2846; vgl. TR., Mitarb., Ж. **59**, 553. Reaktion mit Magnesiumbromid in siedendem Benzol: GILMAN, SCHULZE, *R.* **47**, 760. Liefert beim Durchleiten von Chlorwasserstoff bei 100° (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 558), beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 160° (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 804; SH., ST.; vgl. SH., *Soc.* **1928**, 528) oder beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 100—180° unter Durchleiten von Chlorwasserstoff (SH.; SH., ST.) wechselnde Mengen Phenol, 2-Oxy-diphenylmethan, 4-Oxy-diphenylmethan, 2.4-Dibenzyl-phenol und harzige Produkte. Die gleichen Reaktionsprodukte entstehen auch beim Erhitzen von Benzylphenyläther mit 38%iger Salzsäure im Rohr auf 100° (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 232); die Bildung von Benzylchlorid konnte im Gegensatz zu SINTENIS (*A.* **161** [1872], 342) von diesen Autoren nicht beobachtet werden. Beim Erhitzen mit Anisol und Zinkchlorid im Chlorwasserstoff-Strom auf 100° entstehen Phenol, 4-Oxy-diphenylmethan, 4-Methoxy-diphenylmethan, 2.4-Dibenzyl-phenol und 2.4-Dibenzyl-anisol (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 559).

[2-Chlor-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-phenol und Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid in siedender verdünnter Natronlauge (BAW, *J. indian chem. Soc.* **3**, 104; *C.* **1926** II, 1643). — Kp: 296°.

[3-Chlor-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BAW, *J. indian chem. Soc.* **3**, 104; *C.* **1926** II, 1643). — Krystalle (aus Alkohol). F: 59°.

[4-Chlor-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. Diese Konstitution kommt der von SINTENIS (*A.* **161** [1872], 345) als [x-Chlor-phenyl]-benzyl-äther (H 432) beschriebenen Verbindung zu (BAW, *J. indian chem. Soc.* **3**, 102; *C.* **1926** II, 1643). — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BAW). — Krystalle (aus Alkohol). F: 71° (BAW). — Geschwindigkeit der Chlorierung in Gegenwart von Salzsäure in Eisessig bei 20°: BRADFIELD, JONES, *Soc.* **1928**, 1007.

[2.4-Dichlor-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{10}OCl_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3Cl_2$ (H 432). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BAW, *J. indian chem. Soc.* **3**, 104; *C.* **1926** II, 1643). — Krystalle (aus Alkohol). F: 60°.

[4-Brom-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{11}OBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4Br$ (H 432). *B.* Aus 4-Brom-phenol und Benzylchlorid oder -bromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Aceton (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 657). — F: 64°. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

[2.4.6-Tribrom-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_9OBr_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2Br_3$ (H 432). Zur Bildung aus Benzylchlorid und 2.4.6-Tribrom-phenol (H **6**, 432) vgl. a. HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1809. — Krystalle (aus Alkohol). F: 86—87°. — Liefert bei der Einw. von konz. Salpetersäure bei —5° [2.4.6-Tribrom-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther.

[2-Nitro-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 433). Zur Bildung aus Benzylchlorid und 2-Nitro-phenol-Kalium vgl. SIEGLITZ, KOCH, *B.* **58**. 79. — Krystalle (aus Ligroin). F: 29°. Kp_{10}: 210°.

[3-Nitro-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (E I 220). *B.* Zur Bildung aus 3-Nitro-phenol-natrium und Benzylchlorid vgl. ARNALL, *Soc.* **125**, 816. — Nadeln. F: 55°. Gefrierpunkte von Gemischen mit [4-Nitro-phenyl]-benzyl-äther: A.

[4-Nitro-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 433). *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-phenol mit Benzylbromid und Benzylalkohol in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (GUTEKUNST, GRAY, *Am. Soc.* **44**, 1742). Aus 4-Nitro-phenol und Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid in siedender verdünnter Natronlauge (BAW, *J. indian chem. Soc.* **3**, 104; *C.* **1926** II, 1643). — F: 106° (BAW). Erstarrungspunkte von Gemischen mit [3-Nitro-phenyl]-benzyl-äther: ARNALL, *Soc.* **125**, 814.

[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{10}O_3NCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$ (H 433). *B.* Aus dem Silbersalz des 4-Chlor-2-nitro-phenols und Benzylchlorid (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2659). Zur Bildung aus dem Kaliumsalz des 4-Chlor-2-nitro-phenols und Benzylchlorid (H **6**, 433) vgl. R., C. — Krystalle (aus Alkohol). F: 85—86°. — Liefert mit überschüssigem Brom in Gegenwart von Jod 4-Chlor-6-brom-2-nitro-phenol.

[2.4-Dinitro-phenyl]-benzyl-äther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 433). *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Benzylchlorid und Wasser auf ca. 150° (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **48**, 2659). — Tafeln (aus Eisessig). F: 149,5°. — Zersetzt sich teilweise bei der Einw. von Brom in Chloroform (R., C., *Am. Soc.* **48**, 2656). Liefert bei der Einw. von konz. Salpetersäure bei —5° [2.4-Dinitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1810).

o-Tolyl-benzyl-äther $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 433). *B.* Aus o-Kresol und Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid in siedender verdünnter Natronlauge (BAW, *J. indian chem. Soc.* **3**, 103; *C.* **1926** II, 1643). — Kp: 284° (B.); Kp_{24}: 183° (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2032 Anm. 14). D_4^{10}: 1,0601; D_4^{20}: 1,0528 (SCH.). — Liefert bei sehr langem Erhitzen mit Natrium im Rohr auf dem Wasserbad oder schneller beim Erhitzen mit Natrium im Wasserstoffstrom auf 200—250° Toluol, 2-Oxy-dibenzyl und o-Kresol (SCH., *B.* **58**, 2032).

m-Tolyl-benzyl-äther $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 434). *B.* Aus m-Kresol und Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid in siedender verdünnter Natronlauge (BAW, *J. indian chem Soc.* **3**, 103; *C.* **1926** II, 1643). — F: 43°.

p-Tolyl-benzyl-äther $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 434). *B.* Beim Kochen von p-Kresol mit Benzylchlorid bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Toluol, neben anderen Produkten (CLAISEN, *A.* **442**, 242) oder mit Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid in verd. Natronlauge (BAW, *J. indian chem. Soc.* **3**, 103; *C.* **1926** II, 1643). — F: 41° (CL.), 40° (B.). Kp_{17}: 171° (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2030 Anm. 6); Kp_{12}: 165° (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 233). — Liefert bei längerem Erhitzen mit Natrium im Rohr auf 100° p-Kresol, Phenyl-p-tolyl-carbinol und Toluol (SCH.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr p-Kresol und andere Produkte (v. BR., R.).

Dibenzyläther, Benzyläther $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5\cdot CH_2)_2O$ (H 434; E I 220). *B.* Durch Erhitzen von Benzylchlorid mit festem Kaliumhydroxyd auf 180—200° oder mit starker Natronlauge auf 90—120° (BAYER & Co., D.R.P. 343930; *C.* **1922** II, 700; *Frdl.* **13**, 1106). In geringer Menge beim Kochen von Benzylalkohol mit Palladium-Bariumsulfat in Xylol (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 2042). Aus Benzylalkohol beim Erwärmen mit 10 n-Natronlauge auf dem Wasserbad, beim Erhitzen im Rohr auf 210—215° oder beim Erhitzen mit Natriumbenzylat auf 150° (LACHMAN, *Am. Soc.* **45**, 2358) sowie beim Erhitzen mit wenig Schwefelsäuretrihydrat auf ca. 130° (SENDERENS, *C. r.* **178**, 1413), bei 8-tägigem Aufbewahren mit $^1/_2$ Vol. Schwefelsäuretrihydrat in der Kälte (S., *C. r.* **182**, 612), beim Erhitzen mit Natriumdisulfat auf 145—150° (SE., *C. r.* **188**, 1074) und beim Kochen mit Benzylchlorid und Kalilauge (BENNETT, WILLIS, *Soc.* **1928**, 2306). Beim Leiten von Ammoniak in eine mit Thoriumoxyd versetzte Lösung von Benzylalkohol in Nitrobenzol anfangs in der Kälte, später bei 170—210°, neben geringen Mengen Benzyl-, Dibenzyl- und Tribenzylamin (ROSENMUND, JOITHE, *B.* **58**, 2058). Bei der Einw. von Kaliumbenzylat auf Benzyl-

chlorid in flüssigem Ammoniak (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 964). Beim Erhitzen von Benzophenon-dibenzylacetal auf 220° (MACKENZIE, *Soc.* **121**, 1698).

Neben geringeren Mengen Benzylalkohol bei der Hydrierung von Benzaldehyd in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Xylol (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 2041). In geringer Menge bei der Einw. von 1 Äquivalent Natrium auf Benzaldehyd in Äther unter Stickstoff und nachfolgenden Zersetzung mit verd. Säure (BLICKE, *Am. Soc.* **46**, 2567). Neben Benzoesäurebenzylester bei der Einw. von Jodmagnesiumbutylat auf Benzaldehyd in Äther (GRIGNARD, FLUCHAIRE, *A. ch.* [10] **9**, 19). Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion von Benzoesäure an Bleikathoden in siedender verdünnter Schwefelsäure (DECANS, DUFOUR, *Bl.* [4] **37**, 1173). Neben überwiegenden Mengen Benzaldehyd und Benzylalkohol bei der Hydrierung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und Chinolin in siedendem Xylol (Ro., Z., *B.* **54**, 644).

F: 3,60° (BENNETT, WILLIS, *Soc.* **1928**, 2306). Beim Destillieren unter Atmosphärendruck erfolgt geringe Zersetzung (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **183**, 832); Kp_{50}: 211—213° (korr.) (S., A.); Kp_{28}: 184; Kp_{16}: 170° (B., W.). $D_4^{10,5}$: 1,0504; D_4^{20}: 1,0428 (auf Vakuum bezogen) (B., W.). Kryoskopische Konstante: 62,7 (für 100 g Lösungsmittel) (B., W.). Absorptionsspektrum im nahen Ultrarot: SAPPENFIELD, *Phys. Rev.* [2] **33**, 41; *C.* **1929** I, 1419.

Zersetzt sich bei mehrtägigem Erhitzen im Rohr auf 210—215° unter Bildung von Toluol, Benzaldehyd und anderen Produkten (LACHMAN, *Am. Soc.* **45**, 2358). Auch beim Destillieren unter Atmosphärendruck erfolgt geringe Zersetzung (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **183**, 832). Beim Erhitzen mit wenig Schwefelsäuredi- oder -trihydrat auf 170° entsteht Polybenzyl (S. 409) (SENDERENS, *C. r.* **178**, 1413; S., ABOULENC, *C. r.* **183**, 832). Bei 2-stdg. Aufbewahren von 1 Vol. Dibenzyläther mit 2 Vol. Schwefelsäuretrihydrat in der Kälte entsteht ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, das beim Erhitzen ein gelbes, fluorescierendes Harz liefert (S., *C. r.* **182**, 612). Oxydiert sich im diffusen Licht allmählich unter Bildung von Wasserstoffperoxyd und Dibenzylätherperoxyd, das bei weiterer Belichtung unter Bildung von Benzoesäure, Benzaldehyd und Benzylalkohol zersetzt wird (CLOVER, *Am. Soc.* **46**, 428). Bei der Einw. von Ozon bei 0° erhält man Benzoesäure, Benzaldehyd und Benzoesäurebenzylester (F. G. FISCHER, *A.* **476**, 247). Bei längerem Erhitzen mit Natrium im Rohr auf 100° entstehen Phenylbenzylcarbinol, Benzylalkohol, Toluol, wenig Stilben(?) und Benzoesäure (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2031). Gibt bei der Einw. von Brom Benzylbromid und Benzoylbromid (LACHMAN, *Am. Soc.* **45**, 2359). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Bromwasserstoff in Eisessig bei 18—20°: TRONOW, LADIGINA, *B.* **62**, 2846. — Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 212.

[β-Oxy-äthyl]-benzyl-äther, Äthylenglykol-monobenzyläther, β-Benzyloxyäthylalkohol $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Benzylchlorid auf die Mononatriumverbindung des Glykols in überschüssigem Glykol in der Hitze (I. G. Farbenind., D.R.P. 500350; *C.* **1930** II, 1100; *Frdl.* **16**, 2456; BENNETT, *Soc.* **127**, 1279). Neben β-Oxy-β'-benzyloxy-diäthyläther bei der Einw. von β-Chlor-äthylalkohol auf Natriumbenzylat in Benzylalkohol bei 90—100° und beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Äthylenoxyd im Rohr auf 100° (I. G. Farbenind.). — Kp_{15}: 132—135° (I. G. Farbenind.), 138° (B.). Löslich in Alkohol und Äther (B.); löst sich in Wasser zu ca. 3% (I. G. Farbenind.). — Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid in Chloroform bei Gegenwart von Dimethylanilin oder Pyridin [β-Chlor-äthyl]-benzyl-äther (B., *Soc.* **127**, 1280; KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 2504).

Äthylenglykol-dibenzyläther $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Äthylenglykol-monobenzyläther bei der Einw. von Benzylchlorid auf die Kalium- oder Natriumverbindung des Glykols bei 90—100° (I. G. Farbenind., D.R.P. 500350; *C.* **1930** II, 1100; *Frdl.* **16**, 2456). — Kp_{10}: 210°.

β-Oxy-β'-benzyloxy-diäthyläther $C_{11}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von β-Chlor-äthylalkohol auf Natriumbenzylat bei 90—100°, neben Äthylenglykol-monobenzyläther (I. G. Farbenind., D.R.P. 500350; *C.* **1930** II, 1100; *Frdl.* **16**, 2456). — Kp_{15}: 171—173°.

β.β'-Dibenzyloxy-diäthylsulfid, Thiodiglykol-dibenzyläther $C_{18}H_{22}O_2S = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von β.β'-Dichlordiäthylsulfid mit Benzylalkohol und Zinkstaub, anfangs unter Kühlung (KRETOW, Ж. **61**, 2378; *C.* **1930** II, 370). — Nicht rein erhalten. Dicke, hellgelbe Flüssigkeit. Siedet unter 8—10 mm Druck bei 225—250°. D_{20}^{20}: 1,0962. Leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol. — Beim Erhitzen in Gegenwart von Zinkchlorid bilden sich Benzaldehyd, Dibenzyläther und andere Produkte. Gibt mit Quecksilberchlorid eine zähe, hellgelbe Flüssigkeit.

β.β'-Dibenzyloxy-diäthylsulfoxyd $C_{18}H_{22}O_3S = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2SO$. *B.* Aus Thiodiglykol-dibenzyläther und Wasserstoffperoxyd in Eisessig (KRETOW, Ж. **61**, 2379;

C. **1930** II, 370). — Dicke Masse. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in saurer Lösung Benzoesäure und andere Produkte.

Trimethylenglykol-monobenzyläther, [γ-Oxy-propyl]-benzyläther $C_{10}H_{14}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot[CH_2]_3\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Benzylchlorid auf die Natriumverbindung des Trimethylenglykols in heißem Xylol (BENNETT, HOCK, *Soc.* **1927**, 473). — Öl. Kp_{43}: 172°; Kp_{23}: 155°. D_4^{20}: 1,0474. n_α^{20}: 1,5128. Löslich in Alkohol und Äther, nicht mischbar mit Wasser. — Gibt mit 4-Nitro-benzoylchlorid und Phenylisocyanat keine krystallinischen Derivate.

γ.γ'-Dibenzyloxy-dipropylsulfid $C_{20}H_{26}O_2S = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von [γ-Chlor-propyl]-benzyl-äther mit Natriumsulfid in 50%igem Alkohol und folgendes Erhitzen des öligen Reaktionsprodukts im Luftstrom unter vermindertem Druck auf 120° (BENNETT, HOCK, *Soc.* **1927**, 480). — Blaßgelbes Öl. — Liefert bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte γ.γ'-Dioxy-dipropylsulfid, Benzylbromid und andere Produkte.

Tetramethylenglykol-monobenzyläther, [δ-Oxy-butyl]-benzyläther $C_{11}H_{16}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot[CH_2]_4\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von γ-Benzyloxy-buttersäure-äthylester mit Natrium und absol. Alkohol in Toluol (BENNETT, HOCK, *Soc.* **1927**, 475; vgl. KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 2505). — Öl. Kp_{12}: 157°; D_4^{20}: 1,029; n_α^{20}: 1,5107 (B., H.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (B., H.). — Liefert beim Aufbewahren mit konz. Bromwasserstoffsäure Tetramethylenglykol (K., R.). — Gibt kein krystallisiertes 4-Nitro-benzoat und kein Phenylurethan (B., H.).

δ.δ'-Dibenzyloxy-dibutylsulfid $C_{22}H_{30}O_2S = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot[CH_2]_4)_2S$. *B.* Durch Einw. von wäßrig-alkoholischer Natriumsulfid-Lösung auf [δ-Chlor-butyl]-benzyl-äther und folgendes Erhitzen des öligen Reaktionsprodukts im Luftstrom unter vermindertem Druck auf 120° (BENNETT, HOCK, *Soc.* **1927**, 481). — Nicht destillierbares gelbliches Öl. — Gibt beim Durchleiten von Bromwasserstoff durch die Lösung in 48%iger Bromwasserstoffsäure in der Kälte oder beim Erhitzen mit gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 120—150° [δ-Oxy-butyl]-tetramethylen-sulfoniumbromid, Benzylbromid und andere Produkte.

Glycerin-α-benzyläther $C_{10}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Acetonglycerin-benzyläther mit verd. Schwefelsäure (C. F. BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 403050; *C.* **1925** I, 293; *Frdl.* **14**, 1444). — Farblose Flüssigkeit von glycerinähnlicher Konsistenz. $Kp_{3,5}$: 157—159°. Mit Wasser, Alkohol, Benzol, Ricinusöl und Lanolin fast in jedem Verhältnis mischbar.

Über ein als Glycerin-α-benzyläther beschriebenes Präparat, das durch Einw. von Benzylchlorid auf Natriumglycerat erhalten wurde, vgl. CROSS, JACOBS, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 321 T; *C.* **1926** II, 2155; FAIRBOURNE, GIBSON, STEPHENS, *Soc.* **1931**, 456.

Formaldehyd-methylbenzylacetal, Methoxymethyl-benzyl-äther, Methylbenzylformal $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Chlormethyl-benzyl-äther und Natriummethylat-Lösung (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1344). — Flüssigkeit von starkem Geruch. Kp_{16}: 95—97°. D^{20}: 1,013. n_D^{20}: 1,4941.

Formaldehyd-phenylbenzylacetal, Phenoxymethyl-benzyl-äther, Phenylbenzylformal $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumphenolat und Chlormethylbenzyl-äther in Alkohol (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1344). — Kp_{14}: 172°. D^{21}: 1,090. n_D^{21}: 1,5560.

Formaldehyd-dibenzylacetal, Methylenglykoldibenzyläther, Dibenzylformal, Benzylformal $C_{15}H_{16}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)_2CH_2$ (H 434). *B.* Neben anderen Produkten beim Sättigen eines Gemisches von Benzylalkohol und Formaldehyd-Lösung mit Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur (CARRÉ, *C. r.* **186**, 1629; *Bl.* [4] **43**, 768). Beim Erhitzen von Chlormethylbenzyläther mit Benzylalkohol (C.). — Gibt beim Erhitzen auf 330° Formaldehyd, Benzaldehyd und Toluol.

Chlormethyl-benzyl-äther $C_8H_9OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Benzylalkohol und einem großen Überschuß von Formaldehyd-Lösung oder Paraformaldehyd unter Eiskühlung (HILL, KEACH, *Am. Soc.* **48**, 259; CARRÉ, *C. r.* **186**, 1629; *Bl.* [4], **43**, 767; SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1342). — Bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit (C.). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (C.); Kp_{40}: 125° (H., K.); $Kp_{14,5}$: 102—102,5° (S., SCH.); Kp_{12}: 103° (C.). n_D^{17}: 1,5270 (S., SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit Benzylalkohol Formaldehyd-dibenzylacetal (C.).

Benzyloxymethyl-carbamidsäureäthylester, Benzyloxymethyl-urethan $C_{11}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumbenzylat-Lösung auf eine äther. Lösung von N.N'-Dinitroso-methylendiurethan unter Erwärmen

(HOLTER, BRETSCHNEIDER, *M.* **53/54**, 983). — Kp_{10}: 185—190°. — Liefert bei der Hydrolyse mit 50%iger Schwefelsäure Formaldehyd.

Isobutyraldehyd-dibenzylacetal $C_{18}H_{22}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)_2CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Aufbewahren von Benzylalkohol mit Isobutyraldehyd bei Gegenwart von Chlorwasserstoff (THOMS, KAHRE, *Ar.* **1925**, 244). — Kp_{20}: 194°.

Methyl-[β-benzyloxy-isobutyl]-keton, Diacetonalkohol-benzyläther $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Mesityloxyd und Benzylalkohol bei Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (HOFFMAN, *Am. Soc.* **49**, 533). — Ähnlich wie Zedernholzöl riechende ölige Flüssigkeit. Kp_{12}: 153—157°. D_{25}^{25}: 1,005.

Semicarbazon $C_{14}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 138—139° (korr.) (HOFFMAN, *Am. Soc.* **49**, 533).

Ameisensäurebenzylester, Benzylformiat $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CHO$ (H 435; E I 220). Kp_{760}: 202,3—202,4° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 151; **49**, [1929], 113). $D_4^{14,4}$: 1,085; $D_4^{17,4}$: 1,083; $n_D^{19,9}$: 1,5154 (TROMP, *R.* **41**, 297). — Verwendung als technisches Lösungsmittel: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 144, 229.

Benzylformiat enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Benzylformiat	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Benzylformiat
Wasser [4])	99,2	20	p-Kresol [2]) [5])	206—207	ca. 60
n-Octylalkohol [3])	195,0	3	Benzylalkohol [2])	202,0	—
Linalool [2])	ca. 197,5	—	Guajacol [1])	206,2	10
o-Kresol [1]) [5])	ca. 203	81—85	Acetamid [2])	196	—
m-Kresol [5])	207,1	54			

[1]) LECAT, *R.* **47**, 18. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 151, 152, 154, 155. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 17. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 121. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 113, 114.

Formiminobenzyläther $C_8H_9ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH:NH$ (H 435). — $C_8H_9ON + HCl$. Zur Bildung aus Benzylalkohol, Blausäure und Chlorwasserstoff vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2394.

Formhydroximsäure-benzylester, Formoximinobenzyläther $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Schütteln von Formiminobenzyläther-hydrochlorid mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Pyridin in Äther (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2394). — Nadeln (aus Wasser). F: 140°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und heißem Wasser, schwer in Benzol, Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff.

Essigsäurebenzylester, Benzylacetat $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 435; E I 220). *V.* Zum Vorkommen im äther. Jasminöl (von Jasminum odoratissimum L.) vgl. a. TSUCHIHASHI, TASAKI, *Chem. Abstr.* **1919**, 767; *J. Soc. chem. Ind.* **38** [1919], 117 A. — *B.* Beim Kochen von Toluol mit Bleitetraacetat und Eisessig (DIMROTH, SCHWEIZER, *B.* **56**, 1384). In geringer Menge aus Toluol durch Sonnenbestrahlung in Gegenwart von Anthrachinon und Acetanhydrid unter Luftzutritt, neben Benzoesäure (ECKERT, *B.* **58**, 316; D.R.P. 383030; *Frdl.* **14**, 442). Entsteht ferner beim Kochen von Benzylchlorid mit Kaliumacetat (vgl. H 6, 435) in überschüssigem Benzylacetat als Lösungsmittel (BAYER & Co., D.R.P. 387453; *C.* **1924** II, 403; *Frdl.* **14**, 419). Durch Erhitzen von Benzylchlorid mit überschüssigem Natriumacetat in Gegenwart von Kupfer oder Quecksilber(II)-chlorid auf 150—200° oder besser in Wasser auf 115° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2064). Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit saurem Acetamidsulfat auf 70—80° (ROESSLER & HASSLACHER Chemical Co., D.R.P. 463721; *Frdl.* **16**, 201). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Dibenzyldisulfoxyd mit Acetanhydrid im Rohr auf 130—150° (SMYTHE, *Soc.* **121**, 1403). Bei der Kondensation von Acetaldehyd mit Benzaldehyd in Gegenwart von Aluminiumäthylat, neben anderen Produkten (NORD, *Bio. Z.* **106**, 280). — Technische Darstellung: S. P. SCHOTZ, Synthetic organic compounds [London 1925], S. 80.

E: —51,5° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 68; *C.* **1921** III, 288). Kp_{760}: 214,9° (LECAT, *R.* **46**, 245), 215,54° (BRAUER bei v. RECHENBERG, *J. pr.* [2] **101**, 118); Kp_{26}: 110 ± 0,5° (TI.); Kp_{14}: 99,91° (BRAUER); Kp_{10}: 93° (OLSSON, *Ph. Ch.* **125**, 247; **133**, 234). D_0^0: 1,074 (FAILLEBIN, *Bl.* [4] **29**, 273); $D_4^{14,3}$: 1,060; $D_4^{17,3}$: 1,058 (TROMP, *R.* **41**, 285); D_4^{18}: 1,0563 (OL.). n_D^{18}: 1,5057 (OL.); $n_D^{18,0}$: 1,5032 (TR.). Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Benzyl-

acetat: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **3**, 228; *C.* **1929** I, 840. Sehr leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd und Ammoniak mit gelber Farbe (DE CARLI, *G.* **57**, 351). Löslichkeit in Petroläther (Kp: 42—62° und Kp: 80—100°): PRINS, *R.* **42**, 26. Grenzflächenspannung bei 30° gegen Wasser, Kochsalz-Lösung und 2,79 n-Schwefelsäure: POUND, *J. phys. Chem.* **30**, 794.

Benzylacetat enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Benzylacetat	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Benzylacetat
Wasser [3]) [4])	99,2—99,6	12,5—13	m-Kresol [6])	215,5	88,0
Naphthalin [2]) . . .	214,65	72	p-Kresol [6])	215,2	90
Menthol [2])	ca. 213,5	73,5	Glykol [5])	186,5	55
α-Terpineol [2]) . . .	214,5	65	Acetamid [1]) . . .	204,8	72,5
Borneol [2])	212,8	36	Propionamid [1]) . .	208,8	71

[1]) LECAT, *R.* **47**, 16. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 289, 290. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 69. — [4]) FAILLEBIN, *Bl.* [4] **29**, 273. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 17. — [6]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 113, 114.

Entzündungstemperatur von Gemischen mit Luft: MASSON, HAMILTON, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 1337; **20**, 814; *C.* **1928** I, 943; II, 1986. Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Salzsäure bei 25°: SMITH, PATERSON, *Soc.* **1926**, 941; SKRABAL, HUGETZ, *M.* **47**, 28; in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart oder Abwesenheit von 0,1 n-Salzsäure bei 80,2°: BERGER, *R.* **43**, 171, 175; durch verd. Kalilauge bei 25°: SK., HU.; durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 20°: VOLWILER, VLIET, *Am. Soc.* **43**, 1676; durch verd. Natronlauge bei 10°, 20° und 30°: OLSSON, *Ph. Ch.* **133**, 237; durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 20°: O., *Ph. Ch.* **125**, 248; durch Barytwasser verschiedener Konzentration bei 25°: BOLIN, *Z. anorg. Ch.* **177**, 238. Das Stabilitätsmaximum liegt bei 25° bei p_H 4,3 (Bo.). Über Hydrolyse durch Enzyme s. u. Gibt bei mehrstündigem Einleiten von Bromwasserstoff in der Kälte Benzylbromid und Essigsäure (SÉON, *C. r.* **187**, 132). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Bromwasserstoff in Eisessig bei 18—21°: TRONOW, SSIBGATULLIN, *B.* **62**, 2853. Bleibt beim Kochen mit 4 Mol Sulfurylchlorid fast unverändert und liefert nur Spuren von Essigsäureanhydrid und Benzoesäure (DURRANS, *Soc.* **123**, 1425). Beim Erwärmen mit Benzaldehyd und Natrium in Benzol entsteht ein braunes Produkt, das bei der Einw. von Wasser Zimtsäurebenzylester, beim Kochen mit Äthylbromid und folgender Destillation Zimtsäurebenzylester und Zimtsäureäthylester sowie Alkohol und Benzylalkohol liefert (SCHEIBLER, FRIESE, *A.* **445**, 157). Liefert bei der Einw. von Benzoesäuremethylester in Gegenwart von festem Natriummethylat oder von methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung bei An- und Abwesenheit von Chloroform Benzylbenzoat (E. FISCHER, *B.* **53**, 1641).

Biochemisches und physiologisches Verhalten. Über Hydrolyse durch Extrakte aus normalen und pathologischen Geweben unter verschiedenen Bedingungen vgl. NOYES, SUGIURA, FALK, *J. biol. Chem.* **55**, 660; *Am. Soc.* **46**, 1886; F., N., SU., *J. biol. Chem.* **59**, 189, 214, 227; **62**, 698; N., F., *J. biol. Chem.* **62**, 688. Hydrolytische Spaltung durch Fermentpräparate aus Ricinusbohnen bei verschiedenem p_H: LORBERBLATT, FALK, *Am. Soc.* **48**, 1656, 1661. Ausscheidung von Hippursäure beim Menschen nach peroraler Zufuhr von Benzylacetat: SNAPPER, GRÜNBAUM, STURKOP, *Bio. Z.* **155**, 170; *Nederl. Tijdsch. Geneesk.* [B] **68** II, 3130; *C.* **1925** I, 702. Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 176; F. FLURY, O. KLIMMER in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 173; vgl. a. GRUBER, *Ber. Physiol.* **25**, 125; **31**, 318; *C.* **1924** II, 1004; **1925** II, 1541. Keimtötende Wirkung: PENFOLD, GRANT, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **58**, 121; *C.* **1926** I, 3634.

Verwendung als technisches Lösungsmittel: H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 194; TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 144, 229.

Thioessigsäure-O-benzylester $C_9H_{10}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot CH_3$. Kp_{27-28}: 115—120° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 69; *C.* **1927** I, 1300). D_4^{25}: 1,0296. Viscosität bei 25°: S. n_D^{25}: 1,5492.

Propionsäurebenzylester, Benzylpropionat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$ (H 436; E I 220). *B.* Aus Benzylchlorid und überschüssigem Natriumpropionat in Wasser bei 110—115° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2064). — Riecht angenehm (Go., B.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure bei 25°: SMITH, PATERSON, *Soc.* **1926**, 941. Zur Geschwindigkeit der Umsetzung mit Bromwasserstoff in Eisessig bei 16—18° vgl. TRONOW, Mitarb., *Ж.* **59**, 553; *C.* **1928** I, 1016.

β-Chlor-propionsäure-benzylester, Benzyl-[β-chlor-propionat] $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chlor-propionsäure und Benzylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (MOUREU, MURAT, TAMPIER, *A. ch.* [9] **15**, 249). — Dickes Öl von angenehmem Geruch. Kp_{13}: 154—155°. D_4^0: 1,1947; D_4^{15}: 1,1813; D_4^{16}: 1,1809. n_D^{15}: 1,5234. — Liefert beim Erhitzen mit Diäthylanilin auf 210° Acrylsäure-benzylester.

Thiopropionsäure-O-benzylester $C_{10}H_{12}OS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot C_2H_5$. Kp_{28-30}: 132° bis 136° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 70; *C.* **1927** I, 1300). D_4^{26}: 1,0009. Viscosität bei 26°: S. n_D^{26}: 1,5178.

Buttersäurebenzylester, Benzylbutyrat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 436). *B.* Beim Erhitzen von Buttersäure mit Benzylalkohol unter 1200 mm Druck (THOMPSON, LEUCK, *Am. Soc.* **44**, 2895, 2896). Aus Benzylchlorid und Natriumbutyrat in Wasser bei 110—115° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2065). — Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch. Kp: 235—242° (G., B.); Kp_{16}: 130—132° (BURGER, *Riechstoffind.* **3** [1928], 17). D^{19}: 1,014 (BURGER); D^{15}: 1,0135 (KJELSBERG, MÜLLER, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **14**, 236; *Riechstoffind.* **3**, 120; *C.* **1928** II, 338). n_D^{20}: 1,4920 (KJ., MÜ.). — Zur Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge vgl. KJ., MÜ. — Über Geruchseigenschaften und Verwendbarkeit in der Parfümerie vgl. BURGER, *Riechstoffind.* **1**, 132; *C.* **1926** II, 2124; MÜ., *Parfümeur Augsb.* **2**, 43; *C.* **1928** I, 3005; KJ., MÜ.

Isobuttersäurebenzylester, Benzylisobutyrat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ (H 436). *B.* Neben Isobutylbenzoat und anderen Produkten bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Isobutyraldehyd (ORLOW, *Bl.* [4] **35**, 362). — Kp_{20}: 114—115° (BURGER, *Riechstoffind.* **3**, 17; *C.* **1928** I, 2466). D^{10}: 1,025 (BU.); D^{15}: 1,0075 (KJELSBERG, MÜLLER, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **14**, 235; *Riechstoffind.* **3**, 120; *C.* **1928** II, 338). n_D^{20}: 1,4883 (KJ., MÜ.). — Zur Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge vgl. KJ., MÜ. Gibt bei der Einw. von 1 Mol Natriumamid in Xylol bei Zimmertemperatur einen Niederschlag, der beim Behandeln mit Wasser Benzylisobutyrat zurückliefert, beim Kochen wieder in Lösung geht und dann auf Zusatz von Benzylchlorid Isobuttersäure, Dibenzyl(?), N-Benzyl-isobutyramid und eine Verbindung $C_{18}H_{20}O_2$ (s. u.) liefert (RAMART, HALLER, *C. r.* **178**, 1584). — Über Geruchseigenschaften und Verwendbarkeit in der Parfümerie vgl. BURGER; MÜLLER, *Parfümeur Augsb.* **2**, 43; *C.* **1928** I, 3005; KJ., MÜ.

Verbindung $C_{18}H_{20}O_2$(?). *B.* Aus Isobuttersäurebenzylester bei allmählicher Einw. von 1 Mol Natriumamid in Xylol und nachfolgendem Behandeln mit Benzylchlorid, neben anderen Produkten (RAMART, HALLER, *C. r.* **178**, 1584). — Konnte nicht rein erhalten werden. — Liefert bei der Einw. von Natriumamid in siedendem Benzol eine Verbindung $C_{11}H_{15}ON$ (F: 65—66°).

Isovaleriansäurebenzylester, Benzylisovalerianat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 436; E I 220). *B.* Beim Erhitzen von Isovaleriansäure mit Benzylalkohol unter Entfernung des gebildeten Wassers (THOMPSON, LEUCK, *Am. Soc.* **44**, 2895). Aus Isovaleraldehyd und Benzaldehyd in Gegenwart von Aluminiumäthylat, neben anderen Produkten (NORD, *Bio. Z.* **106**, 280). — Kp: 245° (N.). D^{15}: 0,9932—0,9983; n_D^{20}: 1,4858—1,4884 (RECLAIRE, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **10**, 190; *C.* **1924** II, 2616). — Verseifung mit alkoh. Kalilauge: R. — Überführung in Hippursäure bei Verabreichung an Menschen: SNAPPER, GRÜNBAUM, STURKOP, *Nederl. Tijdsch. Geneesk.* [B] **68** II, 3133; *C.* **1925** I, 702. Keimtötende Wirkung: PENFOLD, GRANT, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **58**, 123; *C.* **1926** I, 3634.

n-Capronsäurebenzylester, Benzylcapronat $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ (E I 220). *B.* Beim Erhitzen von n-Capronsäure mit Benzylalkohol unter Entfernung des gebildeten Wassers (THOMPSON, LEUCK, *Am. Soc.* **44**, 2895).

Caprylsäurebenzylester, Benzylcaprylat $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Vgl. darüber THOMPSON, LEUCK, *Am. Soc.* **44**, 2895.

Laurinsäurebenzylester, Benzyllaurat $C_{19}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Natriumlaurat in Laurinsäure auf 170—180° (SHONLE, ROW, *Am. Soc.* **43**, 365). Aus Laurinsäurechlorid und Benzylalkohol in Äther (SH., R., *Am. Soc.* **43**, 363). — F: 8,5°. Kp_{12}: 209—211°. D_{25}^{25}: 0,9457. n_D^{25}: 1,4812. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Olivenöl und Petroleum, leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol. — Wirkt krampflösend.

Myristinsäurebenzylester, Benzylmyristat $C_{21}H_{34}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Natriummyristat in Myristinsäure auf 170° bis 180° (SHONLE, ROW, *Am. Soc.* **43**, 365). Aus Myristinsäurechlorid und Benzylalkohol in Äther (SH., R., *Am. Soc.* **43**, 363). — F: 20,5°. Kp_{11}: 229—231°. D_{25}^{25}: 0,9321. n_D^{25}: 1,4803. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Olivenöl und Petroleum, leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol. — Wirkt krampflösend.

Palmitinsäurebenzylester, Benzylpalmitat $C_{23}H_{38}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Natriumpalmitat in Palmitinsäure auf 170°

bis 180° (SHONLE, ROW, *Am. Soc.* **43**, 365) oder mit Silberpalmitat auf 145° (WHITBY, *Soc.* **1926**, 1464). Aus Palmitoylchlorid und Benzylalkohol (SH., R., *Am. Soc.* **43**, 363; ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **103**, 684; *C.* **1923** III, 1294). — Krystalle (aus Alkohol). F: 36,0° (SH., R.; WH.; VORLÄNDER, SELKE, *Ph. Ch.* **129**, 456). D_4^{50}: 0,9136 (SH., R.). n_D^{50}: 1,4689 (SH., R.); n_D^{50}: 1,4620 (WH.). Optisches Verhalten der Krystalle: V., S. 100 g absol. Alkohol lösen bei 16° 3,30 g (WH.); unlöslich in Wasser, löslich in Olivenöl und Petroleum, leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol (SH., R.). Zur Ausbreitung auf Wasser vgl. ADAM. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Lipase: SH., R. Wirkt krampflösend (SH., R.).

Stearinsäurebenzylester, Benzylstearat $C_{25}H_{42}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$ (E I 221). *B.* Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Natriumstearat in Stearinsäure auf 170° bis 180° (SHONLE, ROW, *Am. Soc.* **43**, 365) oder mit Silberstearat auf 145° (WHITBY, *Soc.* **1926**, 1464). Aus Stearoylchlorid und Benzylalkohol in Äther (SH., R., *Am. Soc.* **43**, 363). — F: 45,8° (SH., R.), 45,5° (VORLÄNDER, SELKE, *Ph. Ch.* **129**, 456), 44,3° (WH.). D_4^{50}: 0,9075 (SH., R.). n_D^{50}: 1,4663 (SH., R.); n_D^{50}: 1,4627 (WH.). Optisches Verhalten der Krystalle: VOR., S. Unlöslich in Wasser, löslich in Olivenöl und Petroleum, leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol (SH., R.); 100 g absol. Alkohol lösen bei 16° 0,685 g (WH.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 20°: VOLWILER, VLIET, *Am. Soc.* **43**, 1675; durch Lipase: SH., R. — Wirkt krampflösend (SH., R.).

Acrylsäurebenzylester, Benzylacrylat $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Acrylsäure und Benzylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (MOUREU, MURAT, TAMPIER, *C. r.* **172**, 1269; *A. ch.* [9] **15**, 248). Beim Erhitzen von β-Chlor-propionsäure-benzylester mit Diäthylanilin auf 210° (MOU., MU., T.). — Kp_{760}: 228° (Zers.); Kp_8: 110° bis 111°. D_4^0: 1,0789; D_4^6: 1,0690; D_4^{15}: 1,0630. n_D^6: 1,5232. — Addiert am Licht 2 Atome Brom.

Ölsäurebenzylester, Benzyloleat $C_{25}H_{40}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$ (E I 221). *B.* Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Natriumoleat in Ölsäure auf 170—180° (SHONLE, ROW, *Am. Soc.* **43**, 365). Aus Ölsäurechlorid und Benzylalkohol in Äther (SH., R., *Am. Soc.* **43**, 363). — Ist bei 0° flüssig. Kp_7: 237°. D_4^{25}: 0,9330. n_D^{25}: 1,4875. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Olivenöl und Petroleum, leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol. — Wirkt krampflösend.

Malonsäure-äthylester-benzylester, Äthyl-benzyl-malonat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Leiten des Dampfes von Äthoxalylessigsäure-benzylester über Bimsstein bei 300—310° und 5 mm Druck (Usines du Rhône, D.R.P. 427856; *C.* **1926** I, 3629; *Frdl.* **15**, 381). — Kp_4: 145°.

Bernsteinsäuremonobenzylester, Monobenzylsuccinat $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 436). *B.* Bei der Einw. von Pankreas-Lipase auf Dibenzylsuccinat (HOWARD, *Am. Soc.* **44**, 1764). — Krystalle (aus Benzol). F: 55—56° (Ho.). — Wird durch Pankreas-Lipase nicht weiter hydrolysiert (Ho.). Ausscheidung von Hippursäure im Harn von Kaninchen nach Eingabe des Natriumsalzes in den Magen: DIACK, LEWIS, *J. biol. Chem.* **77**, 90, 92. Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 175.

Bernsteinsäuredibenzylester, Dibenzylsuccinat $C_{18}H_{18}O_4 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2-]_2$ (H 436). *B.* Aus Natriumsuccinat und Benzylchlorid bei 130—140° (HOWARD, *Am. Soc.* **44**, 1763) oder in siedender wäßriger Lösung (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2066). Zur Bildung durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Benzylalkohol vgl. a. BYE, *J. ind. Eng. Chem.* **13**, 217; *C.* **1921** III, 495; THOMPSON, LEUCK, *Am. Soc.* **44**, 2895. — F: 51—52° (Ho.), 47—48° (Go., B.). Kp_{15}: 245° (Ho.). — Geschwindigkeit der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 20°: VOLWILER, VLIET, *Am. Soc.* **43**, 1675. — Wird durch Lipase aus Schweine-Pankreas nur bis zum Monobenzylester hydrolysiert (Ho.). Ausscheidung von Hippursäure im Harn nach Eingabe von Bernsteinsäuredibenzylester in den Magen von Kaninchen: DIACK, LEWIS, *J. biol. Chem.* **77**, 90, 92. Physiologisches Verhalten: BYE.

α.α'-Dibrom-adipinsäure-dibenzylester $C_{20}H_{20}O_4Br_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Meso-α.α'-dibrom-adipinsäure und 2,5—5 Tln. Benzylalkohol bei Zimmertemperatur (v. BRAUN, SEEMANN, *B.* **56**, 1841). — Schuppen (aus Alkohol). F: 83°. Kp_{15}: ca. 280° (Zers.). — Reizt zu Tränen.

Diäthylmalonsäure-äthylester-benzylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Diäthylmalonsäure-äthylester-chlorid mit Benzylalkohol (DUMESNIL, *Bl.* [4] **31**, 689). — Fast geruchlose Flüssigkeit. Kp_{22}: 187°. Unlöslich in Wasser.

Fumarsäuremonobenzylester, Monobenzylfumarat $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Kaliumhydroxyd auf Fumarsäuredibenzylester in Benzylalkohol bei Zimmertemperatur (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 189). — Nadeln. F: 98°.

Fumarsäuredibenzylester, Dibenzylfumarat $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 437). *B.* Man kocht Fumarsäure mit 2 Mol Benzylalkohol unter Entfernung des gebildeten Wassers (THOMPSON, LEUCK, *Am. Soc.* **44**, 2895). Aus Fumarsäuredichlorid und Benzylalkohol auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 189). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 60—61° (A.), 58,5—59,5° (VOLWILER, VLIET, *Am. Soc.* **43**, 1673). Kp_5: 210—211° (Vo., VL.). — Geschwindigkeit der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 20°: Vo., VL.

Maleinsäuredibenzylester, Dibenzylmaleinat $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH: CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 437). *B.* Man kocht Maleinsäure mit 2 Mol Benzylalkohol unter Entfernung des gebildeten Wassers (THOMPSON, LEUCK, *Am. Soc.* **44**, 2895).

Itaconsäuremonobenzylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Itaconsäureanhydrid und Benzylalkohol (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 190). — F: 92°. Siedet unter 16 mm Druck bei 98—99° unter Zerfall in die Ausgangsstoffe, die sich nach der Kondensation allmählich wieder zu Itaconsäuremonobenzylester vereinigen.

Mesaconsäure-α-benzylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Kaliumhydroxyd auf Mesaconsäuredibenzylester in Benzylalkohol (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 191). — Nadeln. F: 71,5°.

Mesaconsäuredibenzylester $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Mesaconsäuredichlorid und Benzylalkohol (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 191). — Flüssigkeit. $Kp_{0,5}$: 160—165°.

Citraconsäuremonobenzylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus Citraconsäureanhydrid und Benzylalkohol auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 190). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 86°. Siedet unter 13 mm Druck bei 85° unter Zerfall in die Ausgangsstoffe, die sich nach der Kondensation allmählich wieder zu Citraconsäuremonobenzylester vereinigen.

Cyanmalonsäure-dibenzylester $C_{18}H_{15}O_4N = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO)_2CH \cdot CN$ (vgl. H **25**, 210). *B.* Beim Erhitzen von Cyanmalonsäure-äthylester-amid mit Benzylalkohol, neben Cyanmalonsäure-benzylester-amid (PABST, *Ar.* **1929**, 342; vgl. FRERICHS, HARTWIG, *J. pr.* [2] **73** [1906], 40). — Schwach rötliche Krystalle. F: 73—74° (P.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser; löslich in Alkalien (P.). Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung, die von Äther aufgenommen wird (P.). — $NaC_{18}H_{14}O_4N$ [von FRERICHS, HARTWIG als Verbindung $C_{17}H_{13}O_5N$ (H **25**, 210) angesehen]. Nadeln (aus Wasser). F: 267° (P.). Schwer löslich in Wasser. — $KC_{18}H_{14}O_4N$. Blättchen (aus verd. Alkohol) (P.). Leichter löslich in Wasser als das Natriumsalz. — $AgC_{18}H_{14}O_4N$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (P.).

Cyanmalonsäure-benzylester-amid $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ (vgl. H **25**, 212). Diese Konstitution kommt der von FRERICHS, HARTWIG (*J. pr.* [2] **73** [1906], 40) als Benzylester des N.N′-[Carboxy-äthenyl]-harnstoffs (H **25**, 212) aufgefaßten Verbindung zu (PABST, *Ar.* **1929**, 331, 341). — *B.* Beim Erhitzen von Cyanmalonsäure-äthylester-amid mit Benzylalkohol, neben Cyanmalonsäure-dibenzylester (P.; vgl. FR., H.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148° (FR., H.; P.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser (FR., H.; P.). — Gibt mit Eisenchlorid eine in Äther übergehende Rotfärbung (FR., H.; P.). — $AgC_{11}H_9O_3N_2$. Seidenglänzende Flocken (P.).

Monobenzylcarbonat $C_8H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot OH$. — $MgCl \cdot C_8H_7O_3$. *B.* Man behandelt Benzylmagnesiumchlorid nacheinander mit Sauerstoff und Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß bei 0° (IWANOW, *C. r.* **189**, 52). Pulvrige Masse. Leicht löslich in Alkohol, Phenol, Pyridin und Anilin, schwer in Äther. Thermische Zersetzung: I., *C. r.* **189**, 931. Gibt beim Behandeln mit Wasser Benzylalkohol, beim Behandeln mit Säuren Benzylalkohol und Kohlendioxyd (I., *C. r.* **189**, 52).

Äthylbenzylcarbonat $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Benzylalkohol bei Gegenwart von Pyridin in kaltem Chloroform (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858). — Flüssigkeit von brennendem Geschmack und angenehmem Geruch. Kp_{20}: 122—124°. D^{24}: 1,084. n_D^{24}: 1,4899.

Bromameisensäure-benzylester, Benzylbromformiat $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot COBr$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Kohlenoxybromid und Benzylalkohol in Petroläther unter Kühlung (ROSENMUND, DÖRING, *Ar.* **1928**, 280). — Kp_{15}: 96°.

Allophansäurebenzylester, Benzylallophanat $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 437; E I 221). *B.* Neben viel Benzaldehyd bei längerer Elektrolyse eines Gemisches von Formamid und Benzylalkohol zwischen Platinelektroden unter Kühlung (SCHAUM,

B. **56**, 2462). — Gibt beim Erhitzen auf 200—210° Benzylalkohol und Cyanursäure (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191).

[β-Dimethylamino-äthyl]-carbamidsäure-benzylester $C_{12}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-äthylendiamin und Chlorameisensäure-benzylester (H 6, 437) in Wasser bei 0° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 409780; *C.* **1925** I, 1804; *Frdl.* **15**, 1503). — Dickflüssiges, helles Öl. Zersetzt sich beim Destillieren unter Atmosphärendruck. Unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Hygroskopischer Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser.

[β-Diäthylamino-äthyl]-carbamidsäure-benzylester $C_{14}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-äthylendiamin und Chlorameisensäure-benzylester in Wasser bei 0° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 409780; *C.* **1925** I, 1804; *Frdl.* **15**, 1503). — Farbloses, fast geruchloses Öl. $Kp_{0,016}$: 127°. Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck. Unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 105—106°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Thiocarbamidsäure-O-benzylester, Benzylxanthogensäureamid $C_8H_9ONS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Bei tagelanger Einw. von alkoh. Ammoniak auf Benzylxanthogensäure-methylester bei 0° bis +5° (NAMETKIN, KURSSANOW, *J. pr.* [2] **112**, 167; Ж. **57**, 393). — Krystalle (aus Alkohol). F: 61,5—62°.

Dithiokohlensäure-O-benzylester, Benzylxanthogensäure $C_8H_8OS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CS_2H$ (H 438; E I 221). — Kaliumsalz $KC_8H_7OS_2$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther (DUBSKY, *J. pr.* [2] **103**, 117). Gibt in Wasser mit Kupferchlorid einen schwarzbraunen, bald gelb werdenden, mit Zinksulfat einen weißen Niederschlag. — Kobalt(III)-salz $Co(C_8H_7OS_2)_3$. Schwarze Krystalle (aus Benzol). F: 130—131° (DELÉPINE, COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 473). Sehr leicht löslich in Pyridin mit brauner Farbe, löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol mit tiefgrüner Farbe, unlöslich in Wasser (DU.). — Nickel(II)-salz $Ni(C_8H_7OS_2)_2$. Schwarze Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). Die frisch dargestellte Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Pyridin, unlöslich in Wasser; die Lösung in Schwefelkohlenstoff ist tief braun, die Lösung in Pyridin grasgrün (DU.).

Benzylxanthogensäure-methylester $C_9H_{10}OS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Aus benzylxanthogensaurem Natrium durch Kochen mit Dimethylsulfat in Benzol (NAMETKIN, KURSSANOW, *J. pr.* [2] **112**, 166; Ж. **57**, 392). — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 29°. Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol. Unlöslich in Wasser. — Beginnt bei 180° sich zu zersetzen; beim Erhitzen auf ca. 350° erhält man Stilben und eine Verbindung $C_{28}H_{24}S$ (hellgelb, krystallinisch; F: 184—185°; bis 350° nicht flüchtig; leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol und Essigester, schwer in Alkohol und Äther).

Benzylxanthogensäure-äthylester $C_{10}H_{12}OS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CS_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (NAMETKIN, KURSSANOW, *J. pr.* [2] **112**, 167; Ж. **57**, 393). — Nach Mercaptan riechendes Öl. Kp_{14}: 170—171°.

Glykolsäurebenzylester-O-sulfonsäure, [Carbobenzoxy-methyl]-schwefelsäure, Benzylglykolatschwefelsäure $C_9H_{10}O_6S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf nicht näher beschriebenen Glykolsäure-benzylester in Pyridin erst bei —10°, dann bei Zimmertemperatur (Auguste-Victoria-Apotheke REHWALD & WEISS, OHLE, D.R.P. 441463; *C.* **1927** I, 2949; *Frdl.* **15**, 1508). — $NaC_9H_9O_6S + 1,5 H_2O$. Sintert von 90° an, ist bei 170° unter Zersetzung geschmolzen. Leicht löslich in Wasser. — Kalium-, Calcium- und Bariumsalz sind in Wasser leicht löslich.

Milchsäurebenzylester, Benzyllactat $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Natriumlactat mit Benzylchlorid ohne Lösungsmittel auf 170—180° (SHONLE, ROW, *Am. Soc.* **43**, 365) oder in wäßr. Lösung auf 110—115° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2065). Beim Erhitzen von Milchsäure mit Benzylalkohol auf 220—230° unter Einleiten von Chlorwasserstoff (SH., R., *Am. Soc.* **43**, 363). — Kp_{205}: 150—156° (G., B.). Kp_{5-6}: 128—130° (SH., R.). n_D^{25}: 1,5252 (SH., R.).

γ-Benzyloxy-buttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von [β-Benzyloxy-äthyl]-malonsäurediäthylester mit alkoh. Kalilauge, Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 170—180° (BENNETT, HOCK, *Soc.* **1927**, 475). — Sirupöse Flüssigkeit.

γ-Benzyloxy-buttersäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der freien Säure beim Behandeln mit alkoh. Schwefelsäure (BENNETT, HOCK, *Soc.* **1927**, 475). Durch Kochen von γ-Benzyloxy-butyronitril mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (B., H.). — Strohfarbenes Öl. Kp_{14}: 160°; Kp_{18}: 163—166°. D_4^{20}: 1,036. n_D^{20}: 1,4930. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol in Toluol [δ-Oxy-butyl]-benzyl-äther.

γ-Benzyloxy-butyronitril, [γ-Cyan-propyl]-benzyl-äther $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CN$. *B.* Durch Kochen von [γ-Chlor-propyl]-benzyl-äther mit Natriumcyanid in wäßr. Alkohol (BENNETT, HOCK, *Soc.* **1927**, 474). — Schwach riechendes Öl. Kp_{12}: 157°; Kp_{16}: 166°. D_4^{20}: 1,026. n_α^{20}: 1,5005.

Lanocerinsäure-benzylester $C_{37}H_{66}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{29}H_{57}(OH)_2$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der Lanocerinsäure mit Benzylchlorid in Benzol (GRASSOW, *Bio. Z.* **148**, 74). — Hygroskopisches Krystallpulver (aus Aceton). F: 80°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, leicht in warmem Chloroform, Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff.

[β-Benzyloxy-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_{16}H_{22}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von [β-Chlor-äthyl]-benzyl-äther und Natriummalonester in absol. Alkohol (BENNETT, HOCK, *Soc.* **1927**, 475; KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 2505). — Flüssigkeit. Kp_{22}: 213°; D_4^{20}: 1,0795; n_α^{20}: 1,4908 (B., H.).

Benzyloxymethyl-äthyl-malonsäure-diäthylester $C_{17}H_{24}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Kondensation von Chlormethylbenzyläther mit Natriumäthylmalonsäure-diäthylester in Äther unterhalb 0° (HILL, KEACH, *Am. Soc.* **48**, 259). — Kp_{10-11}: 190—192°.

d(+)-Weinsäuredibenzylester, d(+)-Dibenzyltartrat $C_{18}H_{18}O_6 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH)-]_2$ (E I 221). $[\alpha]_{579}^{0}$: +4,6° (Chinolin; p = 9,5) (PATTERSON, FULTON, *Soc.* **127**, 2443). Rotationsdispersion der Lösung in Chinolin bei verschiedenen Temperaturen: P., F.

d(+)-$\alpha.\alpha'$-Dimethoxy-bernsteinsäure-dibenzylester, d(+)-O.O-Dimethyl-weinsäure-dibenzylester $C_{20}H_{22}O_6 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(O \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Bei 16-stdg. Erhitzen von d(+)-$\alpha.\alpha'$-Dimethoxy-bernsteinsäure mit 4 Mol Benzylalkohol im offenen Gefäß auf 120° (PATTERSON, FULTON, *Soc.* **127**, 2436). — Flüssigkeit. Kp_3: 180—190°. D^t zwischen 16,4° (1,1730) und 100° (1,1064): P., F. Dichte von Lösungen in Tetrabromäthan, o-Nitro-toluol, m-Xylol und Chinolin zwischen 0° und 100°: P., F. $[\alpha]_{579}^{0}$: +100,6° (unverd. Substanz), +134,9° (Chinolin; p = 5); $[\alpha]_{579}^{16}$: +91° (m-Xylol; p = 7). Rotationsdispersion der unverd. Substanz und der Lösungen in Tetrabromäthan, Chinolin, m-Xylol und o-Nitrotoluol bei verschiedenen Temperaturen: P., F., *Soc.* **127**, 2442.

$\gamma.\gamma'$-Dibenzyloxy-diäthylmalonsäure, Bis-[β-benzyloxy-äthyl]-malonsäure $C_{21}H_{24}O_6 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Malonester mit [β-Chlor-äthyl]-benzyl-äther und Natrium in Alkohol auf 100° und Hydrolyse des entstandenen Esters mit alkoh. Kalilauge (BENNETT, *Soc.* **127**, 1280). — Nadeln (aus Benzol-Petroläther). F: 120°. — $Ag_2C_{21}H_{22}O_6$. — Calciumsalz. Schwer löslich in Wasser.

Citronensäure-$\alpha.\alpha'$-dibenzylester $C_{20}H_{20}O_7 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Neben dem Tribenzylester bei längerem Erhitzen von Citronensäure mit Benzylalkohol auf 150—160° unter Abdestillieren des Reaktionswassers (HEFTI, SCHILT, D.R.P. 414190; *Frdl.* **15**, 1506). — Natriumsalz. Krystalle. F: 104°. Mäßig löslich in Wasser. — Kaliumsalz. F: 190°. Unlöslich in Wasser.

Citronensäuretribenzylester, Tribenzylcitrat $C_{27}H_{26}O_7 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Kaliumcitrat und Benzylchlorid in Gegenwart von etwas Pyridin bei 160—165° oder in schwach alkalisch-wäßriger Lösung bei 115—120° (HEFTI, SCHILT, D.R.P. 414190; *Frdl.* **15**, 1506). Durch Erhitzen von Citronensäure mit überschüssigem Benzylalkohol auf 160—165° (H., SCH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 51°. Wird beim Reiben elektrisch. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und in heißem Benzin, leicht löslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln sowie in fetten Ölen.

α-Oxo-bernsteinsäure-α-äthylester-α'-benzylester, Äthoxalylessigsäure-benzylester $C_{13}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Oxyform. *B.* Bei der Kondensation von Diäthyloxalat mit Benzylacetat (Usines du Rhône, D.R.P. 427856; *C.* **1926** I, 3629; *Frdl.* **15**, 381). — Beim Leiten des Dampfes über Bimsstein bei 300—310° unter 5 mm Druck erhält man Äthyl-benzyl-malonat, Diäthylmalonat und Dibenzylmalonat.

Diäthyl-[β-benzyloxy-äthyl]-amin, β-Benzyloxy-triäthylamin $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von [β-Chlor-äthyl]-benzyl-äther mit Diäthylamin im Rohr auf 180—190° (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 649). — Kp_{12}: 146°. Kaum löslich in Wasser. — Gibt mit Salzsäure und Schwefelsäure leicht lösliche Salze.

Triäthyl-[β-benzyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{26}ON \cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von β-Benzyloxy-triäthylamin mit Äthyljodid (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 649). — Plättchen (aus Aceton). F: 105°.

Aminoessigsäurebenzylester, Glycinbenzylester $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei wiederholtem Erhitzen von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Benzylalkohol mit Glycin (ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **176**, 102). Entsteht ferner bei der Einw. von salzsaurem Glycylchlorid auf Benzylalkohol (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* **12**, 361). — Kp_{8-11}: 93—95° (A., S.). — Geschwindigkeit der Anhydrid-Bildung beim Aufbewahren unter Luftabschluß bei 18° und 37°: A., S., *H.* **176**, 106. Geschwindigkeit der Umsetzung des Hydrochlorids mit alkoh. Guanidin-Lösung: A., S. — $C_9H_{11}O_2N + HCl$ (A., S.; RU., RA., H.). Krystalle. F: 126—128° (A., S.).

Trimethyl-[carbobenzoxy-methyl]-ammoniumhydroxyd, Betainbenzylester $C_{12}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Bromid $C_{12}H_{18}O_2N\cdot Br$. *B.* Aus Bromessigsäure-benzylester (E I **6**, 220) und Trimethylamin in Toluol bei —10° (RENSHAW, HOTCHKISS, *Am. Soc.* **48**, 2701). Plättchen (aus Alkohol + Äther). F: 111,5° (korr.) (R., Ho.). Physiologische Wirkung: HUNT, RENSHAW, *J. Pharmacol. exp. Ther.* **29**, 19, 24; *C.* **1927** I, 1857.

dl-Leucyl-glycin-benzylester $C_{15}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von dl-Leucyl-glycin und Benzylalkohol mit Chlorwasserstoff (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* **178**, 284). — $C_{15}H_{22}O_3N_2 + HCl$. Hygroskopische Krystalle. F: 64—65°. — $C_{15}H_{22}O_3N_2 + HCl + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 47°. Zersetzt sich bei 240°.

Diacetyl-l-cystin-dibenzylester $C_{24}H_{28}O_6N_2S_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Durch Acetylierung von nicht näher beschriebenem [l-Cystin]-dibenzylester in Pyridin (INOUE, *Bl. phys. chem. Res. Tokyo* **2**, 81; *C.* **1929** II, 2770). — F: 126—128°.

Phosphorsäuremonobenzylester, Monobenzylphosphat $C_7H_9O_4P = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot PO(OH)_2$ (E I 221). *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Eintragen einer alkoh. Lösung von Benzylchlorid in eine Lösung von Silberphosphat in starker Phosphorsäure in der Kälte und folgenden Behandeln mit Barytwasser (ZETZSCHE, NACHMANN, *Helv.* **9**, 944). — $BaC_7H_7O_4P$. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 24° 0,3685 g.

Phosphorsäuredibenzylester, Dibenzylphosphat $C_{14}H_{15}O_4P = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)_2PO\cdot OH$ (H 439). Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 175.

Orthokieselsäure-tetrabenzylester, Tetrabenzylorthosilicat $C_{28}H_{28}O_4Si = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)_4Si$. *B.* Aus Benzylalkohol und Siliciumtetrachlorid, zuletzt bei Siedehitze (HELFERICH, HAUSEN, *B.* **57**, 796). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 32,5°. Kp_{12}: 305°.

Borsäuretribenzylester, Tribenzylborat $C_{21}H_{21}O_3B = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)_3B$. *B.* Aus Borsäure-essigsäure-anhydrid und Benzylalkohol (MEERWEIN, BERSIN, *A.* **476**, 131). — Violett fluorescierendes Öl. Kp_{12}: 238—239°. — Verhalten bei der Titration mit Natriummethylat-Lösung in Benzylalkohol: M., B., *A.* **476**, 122. Gibt mit Kaliumbenzylat-Lösung nicht näher beschriebenes Kalium-bor-benzylat $K[B(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_4]$ (M., B., *A.* **476**, 131).

[α-Mesityloxyd-oxim]-benzyläther $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)_2$ (H 441). Zur Konfiguration vgl. v. AUWERS, OTTENS, *B.* **57**, 446. — Kp_{11}: 131° (v. AU., O., *B.* **57**, 447). $D_4^{14,0}$: 0,9919. $n_\alpha^{14,0}$: 1,5304; $n_{He}^{14,0}$: 1,5356; $n_\beta^{14,0}$: 1,5482; $n_\gamma^{14,0}$: 1,5596.

Formamidoxim-benzyläther, Benzylisuretin $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot CH:NH$ bzw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:CH\cdot NH_2$ (H 442). $D_4^{100,7}$: 1,0447 (v. AUWERS, ERNST, *Ph. Ch.* **122**, 248). $n_\alpha^{100,7}$: 1,5237; $n_{He}^{100,7}$: 1,5288; $n_\beta^{100,7}$: 1,5413.

N-Benzyloxy-urethan $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei Einw. von Benzylchlorid auf Carbhydroxamsäureäthylester in alkoh. Kalilauge (JONES, FLECK, *Am. Soc.* **50**, 2023). — Kp_7: 171—172°.

Mesoxalsäure-oximbenzyläther, Benzyloximino-malonsäure $C_{10}H_9O_5N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(CO_2H)_2$ (H 443). F: 134° (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* **6**, 321). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Diphenylketen in Äther unter Bildung von Benzaldehyd und Blausäure.

[GERISCH]

Substitutionsprodukte des Benzylalkohols.

2-Fluor-benzylalkohol $C_7H_7OF = C_6H_4F\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 222). *B.* Beim Kochen von 2-Fluor-benzylbromid mit Ameisensäure (D: 1,20) (SHOESMITH, SLATER, *Soc.* **1926**, 220). — Die Lösung in Benzol liefert beim Sättigen mit Bromwasserstoff 2-Fluor-benzylbromid zurück.

2-Chlor-benzylalkohol $C_7H_7OCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot OH$ (H 444; E I 222). *B.* Bei der Hydrierung von 2-Chlor-benzaldehyd in Gegenwart von Platinoxyd und Eisen(II)-chlorid in Alkohol unter 3 Atm. Druck (CAROTHERS, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 1682) oder in Gegenwart

von Palladium-Bariumsulfat und Chinolin in Eisessig (ROSENMUND, JORDAN, *B.* **58**, 162). Bei der Einw. von 25%iger alkoholischer Kalilauge auf 2-Chlor-benzaldehyd (SHOESMITH, SLATER, *Soc.* **1926**, 218). — Krystalle. F: 69° (R., J.), 70° (SH., SL.), 71° (OLIVIER, *R.* **41**, 420). — Beim Erhitzen von 2-Chlor-benzylalkohol mit Chinolin, 1.3-Dinitro-benzol und Kupferpulver in Nitrobenzol unter Durchleiten von Luft auf 195° (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 2036) oder beim Erhitzen mit äquimolekularen Mengen Chinolin und 1.3-Dinitro-benzol in Gegenwart von überschüssigem Kupferoxyd auf 205° entsteht 2-Chlor-benzaldehyd (ZE., ZALA, *Helv.* **9**, 290).

3-Chlor-benzylalkohol $C_7H_7OCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 444). *B.* Bei der Einw. von 25%iger alkoholischer Kalilauge auf 3-Chlor-benzaldehyd (SHOESMITH, SLATER, *Soc.* **1926**, 219). Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion von 3-Chlor-benzaldehyd in fast neutraler Lösung (LAW, *Soc.* **99** [1911], 1115). — Kp: 242° (SH., SL.).

4-Chlor-benzylalkohol $C_7H_7OCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 444; E I 222). *B.* Bei der Hydrierung von 4-Chlor-benzaldehyd bei Gegenwart von Platinoxyd und Eisen(II)-chlorid in Alkohol unter 3 Atm. Druck (CAROTHERS, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 1681). Bei der Reduktion von 4-Chlor-benzaldehyd mit geschmolzenem Aluminiumäthylat in absol. Alkohol bei ca. 25° (MEERWEIN, SCHMIDT, *A.* **444**, 233). Bei der Einw. von 25%iger alkoholischer Kalilauge auf 4-Chlor-benzaldehyd (SHOESMITH, SLATER, *Soc.* **1926**, 218). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 71—72,5° (C., A.), 72° (SH., SL.; OLIVIER, *R.* **41**, 420).

[4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. Geschwindigkeit der Chlorierung bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig bei 20°: BRADFIELD, JONES, *Soc.* **1928**, 1007.

2-Brom-benzylalkohol $C_7H_7OBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 445). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 2.6-Dibrom-benzoesäure in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (OLIVIER, *R.* **48**, 873).

Methyl-[2-brom-benzyl]-äther $C_8H_9OBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf 2-Brom-benzylbromid und nachfolgendes Kochen des Reaktionsgemisches (SUPNIEWSKI, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 516). — Öl. Kp_{745}: 225°. — Läßt sich nicht in eine Grignardverbindung überführen.

3-Brom-benzylalkohol $C_7H_7OBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 446). *B.* Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion von 3-Brom-benzamid in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° unter Anwendung hoher Stromdichten an einer Bleikathode (KINDLER, *Ar.* **1927**, 401). — Kp: 252—253° (korr.).

4-Brom-benzylalkohol $C_7H_7OBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 446). *B.* Neben geringen Mengen p-Xylylenglykol bei der Umsetzung von 1.4-Dibrom-benzol mit Magnesium in absol. Äther und Behandlung der entstandenen Magnesiumverbindung mit Paraformaldehyd (ZIEGLER, TIEMANN, *B.* **55**, 3414). Bei der Hydrierung von 4-Brom-benzaldehyd in Gegenwart von Platinoxyd und Eisen(II)-chlorid in Alkohol unter 3 Atm. Druck (CAROTHERS, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 1682). — F: 76—76,5° (C., A.). — Liefert bei der Oxydation mit der berechneten Menge Dichromat in Schwefelsäure bei 50—60° 4-Brom-benzaldehyd (Z., T.).

Methyl-[4-brom-benzyl]-äther $C_8H_9OBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf 4-Brom-benzylbromid und nachfolgendes Kochen des Reaktionsgemisches (SUPNIEWSKI, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 516). — Kp_{750}: 201°; Kp_{30}: 127°. — Läßt sich nicht in eine Grignardverbindung überführen.

[4-Brom-phenyl]-[4-brom-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}OBr_2 = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Br$ (H 446). *B.* Beim Kochen von 4-Brom-phenol mit 4-Brom-benzylchlorid oder -bromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 657). — F: 111°. — Zersetzt sich beim Erhitzen zum Sieden.

[2.4-Dibrom-phenyl]-[4-brom-benzyl]-äther $C_{13}H_9OBr_3 = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3Br_2$ (H 446). *B.* Beim Kochen von 2.4-Dibrom-phenol mit 4-Brom-benzylchlorid oder -bromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 657). — F: 100°. — Zersetzt sich beim Erhitzen zum Sieden.

2.4-Dibrom-benzylalkohol $C_7H_6OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 2.4-Dibrom-benzylchlorid oder 2.4-Dibrom-benzylbromid mit 15%iger Kalilauge (OLIVIER, *R.* **45**, 301). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 81—81,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff und heißem Wasser. — Beim Kochen mit Chromsäure und wenig Schwefelsäure erhält man 2.4-Dibrom-benzoesäure.

2.6-Dibrom-benzylalkohol $C_7H_6OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dibrom-benzylbromid oder 2.6-Dibrom-benzylchlorid mit 15%iger Kalilauge (OLIVIER, *R.* **45**, 303). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 110—110,5°. Ziemlich leicht löslich

in Äther und heißem Wasser, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff. — Beim Kochen mit Chromsäure und wenig Schwefelsäure erhält man 2.6-Dibrom-benzoesäure.

3.5-Dibrom-benzylalkohol $C_7H_6OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-benzylbromid mit 15%iger Kalilauge (OLIVIER, *R.* **45**, 305). — Nadeln (aus Wasser oder Schwefelkohlenstoff). F: 107—107,5°. Leicht löslich in Äther und Aceton, löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Wasser.

Pentabrombenzylalkohol $C_7H_3OBr_5 = C_6Br_5 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von Pentabrombenzylbromid mit absol. Alkohol und Kaliumacetat im Rohr auf 200° (DHAR, *Soc.* **117**, 997). — Nadeln (aus Alkohol). Sublimiert bei 100°. F: 175°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

2-Jod-benzylalkohol $C_7H_7OI = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2-Jod-benzylbromid mit Wasser (OLIVIER, *R.* **42**, 522). — Nadeln (aus Wasser). F: 89,5—90°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf ca. 120° 2-Jod-benzylchlorid.

[2-Jod-phenyl]-[2-jod-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}OI_2 = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4I$. *B.* Beim Kochen von 2-Jod-phenol mit 2-Jod-benzylbromid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (SIEGLITZ, KOCH, *B.* **58**, 80). — Blättchen (aus Alkohol). F: 94°. — Beim Behandeln mit Kupferpulver erhält man ein halogenfreies Öl.

3-Jod-benzylalkohol $C_7H_7OI = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 447). Kp_{10}: 154° (OLIVIER, *R.* **42**, 521). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf ca. 120° 3-Jod-benzylchlorid.

4-Jod-benzylalkohol $C_7H_7OI = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 447). Krystalle (aus Wasser). F: 72—73° (OLIVIER, *R.* **42**, 519). — Gibt beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol eine ziemlich beständige Additionsverbindung mit Äthylalkohol. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf ca. 120° 4-Jod-benzylchlorid.

2-Nitro-benzylalkohol $C_7H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 447; E I 222). *B.* Zur Bildung durch elektrolytische Oxydation von 2-Nitro-toluol nach PIERRON (*Bl.* [3] **25**, 853) vgl. FICHTER, BONHÔTE, *Helv.* **3**, 404. In geringer Menge bei der phytochemischen Reduktion von 2-Nitro-benzaldehyd durch gärende Hefe (NORD, *Bio. Z.* **103**, 316). — Wird durch Röntgenstrahlen in Gegenwart von Barium- oder Wismutsalzen verändert (PESKOW, *Soobšč. nau.-tech. Rab.* **13**, 68; *C.* **1925** II, 383). Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in Eisessig-Schwefelsäure auf dem Wasserbad an einer Platinanode 2-Nitro-benzaldehyd (F., B.). Gibt beim Erhitzen mit äquimolekularen Mengen Chinolin und 1.3-Dinitro-benzol in Gegenwart von überschüssigem Kupferoxyd auf 200—205° 2-Nitro-benzaldehyd (ZETZSCHE, ZALA, *Helv.* **9**, 289). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak in wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht 2-Hydroxylamino-benzylalkohol (BAMBERGER, *B.* **36** [1903], 836); REISSERT, CRÄMER (*B.* **61**, 2566) erhielten bei einem Versuch eine bei 84° schmelzende Additionsverbindung aus je 1 Mol 2-Hydroxylamino-benzylalkohol und 2.2'-Azoxy-benzylalkohol. 2-Nitro-benzylalkohol wird beim Eintragen in $Na_2S_2O_4$-Lösung zu 2-Amino-benzylalkohol reduziert (R., CR., *B.* **61**, 2558). Verhalten bei der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1945.

H 448, Z. 26 v. u. statt „Syst. Nr. 3478" lies „H **23**, *126".*
Z. 25 v. u. statt „Syst. Nr. 3478" lies „H **23**, *127".*

3-Nitro-benzylalkohol $C_7H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 449; E I 222). Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode in Eisessig-Schwefelsäure 3-Nitro-benzoesäure (FICHTER, BONHÔTE, *Helv.* **3**, 405). — Verhalten bei der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1945.

[4-Chlor-phenyl]-[3-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. Geschwindigkeit der Chlorierung bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig bei 20°: BRADFIELD, JONES, *Soc.* **1928**, 1007.

4-Nitro-benzylalkohol $C_7H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 450; E I 222). *B.* Zur Bildung durch elektrolytische Oxydation von 4-Nitro-toluol nach ELBS (*B.* **29** Ref., 1122) vgl. FICHTER, BONHÔTE, *Helv.* **3**, 396, 398, 403. 4-Nitro-benzylalkohol entsteht in 92%iger Ausbeute bei der Reduktion von 4-Nitro-benzaldehyd mit geschmolzenem Aluminiumäthylat in absol. Alkohol bei ca. 25° oder, in 70%iger Ausbeute, mit Magnesiumchloridäthylat in siedendem absolutem Alkohol unter Durchleiten von Wasserstoff oder Stickstoff (MEERWEIN, SCHMIDT, *A.* **444**, 233, 237). — Anodische Polarisation von Platin in verd. Schwefelsäure und in Eisessig-Schwefelsäure durch 4-Nitro-benzylalkohol: F., B., *Helv.* **3**,

408. Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in Eisessig + verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad an einer Platinanode 4-Nitro-benzoesäure; in 2n-Schwefelsäure entsteht daneben 4-Nitro-benzaldehyd (F., B., *Helv.* **3**, 398). — Verhalten bei der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1945.

H 450, Z. 30 v. u. vor „D.R.P." füge ein „KALLE & Co.,".

Z. 29 v. u. hinter „Frdl. 4, 50)" füge zu „bzw. 4-Hydroxylamino-benzylalkohol (KALLE & Co., D.R.P. 87972; Frdl. 4, 49)".

Methyl-[4-nitro-benzyl]-äther $C_8H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (H 450). *B.* Als Hauptprodukt beim Kochen von Benzylchlorid und 4-Nitro-benzaldehyd mit methylalkoholischer Kalilauge (BERGMANN, HERVEY, *B.* **62**, 907). Neben 4.4'-Dinitro-stilben beim Kochen von 4-Nitro-benzylchlorid mit Kaliumcarbonat in Methanol (KLEUCKER, *B.* **55**, 1645). — Krystalle (aus Petroläther). F: 26—27° (KL.). Kp_{16}: 150° (KL.); Kp_{15}: 145° bis 147° (unkorr.) (B., H.).

Phenyl-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$ (H 450; E I 223). *B.* Beim Kochen von Phenol mit 4-Nitro-benzylchlorid oder -bromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 657) oder mit Dimethyl-phenyl-[4-nitro-benzyl]-ammoniumchlorid in verd. Natronlauge (BAW, *J. indian chem. Soc.* **3**, 103; *C.* **1926** II, 1643). — Krystalle (aus Alkohol). F: 91° (P., A.; B.). — Zersetzt sich beim Erhitzen zum Sieden (P., A.).

[2-Chlor-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-phenol mit 4-Nitro-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (LYMAN, REID, *Am. Soc.* **42**, 616). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 100° (L., R.). — Geschwindigkeit der Chlorierung bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig bei 20°: BRADFIELD, JONES, *Soc.* **1928**, 1007.

[4-Chlor-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-phenol mit 4-Nitro-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (LYMAN, REID, *Am. Soc.* **42**, 616). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 101,3° (L., R.). — Geschwindigkeit der Chlorierung bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig bei 20°: BRADFIELD, JONES, *Soc.* **1928**, 1007.

[4-Brom-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-phenol mit 4-Nitro-benzylchlorid oder -bromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 657). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112°. — Zersetzt sich beim Erhitzen zum Sieden.

[2.4-Dibrom-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_9O_3NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dibrom-phenol mit 4-Nitro-benzylchlorid oder -bromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 657). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. — Zersetzt sich beim Erhitzen zum Sieden.

[2.4.6-Tribrom-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_8O_3NBr_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2Br_3$.

a) Präparat von Lyman, Reid. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tribrom-phenol mit 4-Nitro-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (LYMAN, REID, *Am. Soc.* **42**, 616). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 163,5°.

b) Präparat von Holmes, Ingold. *B.* Bei der Umsetzung von Natrium-[2.4.6-tribrom-phenolat] mit 4-Nitro-benzylchlorid in Benzol (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1809). Durch portionsweises Eintragen von [2.4.6-Tribrom-phenyl]-benzyl-äther in konz. Salpetersäure bei —5° (H., I.). — Prismen (aus Alkohol). F: 145°.

[2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 451). *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-phenol mit 4-Nitro-benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (LYMAN, REID, *Am. Soc.* **42**, 616). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 130°.

[4-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 451). *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-phenol mit 4-Nitro-benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (LYMAN, REID, *Am. Soc.* **42**, 616). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 187,4°.

[2.4-Dinitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{13}H_9O_7N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 451). *B.* Aus Silber-[2.4-dinitro-phenolat] und 4-Nitro-benzylchlorid (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1810). Durch portionsweises Eintragen von [2.4-Dinitro-phenyl]-benzyl-äther in konz. Salpetersäure bei —5° (H., I.). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol). F: 198°. Über ein aus 2.4-Dinitro-phenol und 4-Nitro-benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung erhaltenes Präparat vom Schmelzpunkt 248° vgl. LYMAN, REID, *Am. Soc.* **42**, 616.

o-Tolyl-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{14}H_{13}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (E I 223). *B.* Beim Kochen von o-Kresol mit 4-Nitro-benzylchlorid oder -bromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 657. — F: 90°. — Zersetzt sich beim Erhitzen zum Sieden.

p-Tolyl-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{14}H_{13}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 451; E I 223). *Darstellung* durch Kochen von p-Kresol-kalium mit 4-Nitro-benzylchlorid in Alkohol: PUMMERER, MELAMED, PUTTFARCKEN, *B.* **55**, 3131; durch Kochen von p-Kresol mit 4-Nitro-benzylchlorid oder -bromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton: POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 656, 657. — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 86—87° (PUMM., M., PUTT.), 89° (Po., A.). Sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Benzol, Eisessig, Essigester und Alkohol, ziemlich schwer in heißem Petroläther (PUMM., M., PUTT.). Löst sich in 98%iger Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe (PUMM., M., PUTT.). — Zersetzt sich beim Erhitzen zum Sieden (Po., A.).

[4-Nitro-benzyl]-acetat $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 451; E I 223). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von 4-Nitro-toluol an einer Platinanode in Eisessig und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (FICHTER, BONHÔTE, *Helv.* **3**, 396). — Anodische Polarisation von Platin durch [4-Nitro-benzyl]-acetat in Eisessig-Schwefelsäure: F., B., *Helv.* **3**, 408.

Sorbinsäure-[4-nitro-benzylester], [4-Nitro-benzyl]-sorbat $C_{13}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 4-Nitro-benzyljodid mit sorbinsaurem Silber in Äther (v. AUWERS, HEYNA, *A.* **434**, 148). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70—72°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther.

Maleinsäure-bis-[4-nitro-benzylester], Bis-[4-nitro-benzyl]-maleinat $C_{18}H_{14}O_8N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH=]_2$ (E I 224). Krystalle (aus Alkohol). F: 91° (korr.) (VAN DUIN, *R.* **47**, 734).

l-Äpfelsäure-bis-[4-nitro-benzylester], Bis-[4-nitro-benzyl]-l-malat $C_{18}H_{16}O_9N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (E I 224). Krystalle (aus Alkohol + Aceton). F: 125° (CHALLENGER, KLEIN, *Soc.* **1929**, 1646).

dl-Äpfelsäure-bis-[4-nitro-benzylester], Bis-[4-nitro-benzyl]-dl-malat $C_{18}H_{16}O_9N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. F: 109° (CHALLENGER, KLEIN, *Soc.* **1929**, 1647).

[4-Nitro-benzyl]-nitrat $C_7H_6O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$ (H 452). *B.* Bei langsamem Eintragen von Benzylnitrat in überschüssige 95%ige Salpetersäure bei —10° (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1810). — F: 71°. — Liefert bei der Oxydation mit 3%iger alkalischer Permanganat-Lösung bei ca. 100° 4-Nitro-benzoesäure.

O-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamin $C_7H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von O-[4-Nitro-benzyl]-N-benzoyl-hydroxylamin mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Behandeln des entstandenen Hydrochlorids mit 2n-Natriumcarbonat-Lösung (BRADY, KLEIN, *Soc.* **1927**, 882). — Prismen (aus Petroläther + Benzol). F: 56°. — Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—180° 4-Nitro-benzylchlorid und Ammoniumchlorid. Bei der Umsetzung des Hydrochlorids mit Kaliumcyanat in verd. Salzsäure entsteht [4-Nitro-benzyloxy]-harnstoff. Das Hydrochlorid liefert mit 4-Nitro-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure α-[4-Nitro-benzaldoxim]-O-[4-nitro-benzyläther]; reagiert analog mit anderen Aldehyden. — $C_7H_8O_3N_2+HCl$. Blättchen. F: 217° (Zers.). Schwer löslich. Wird durch siedendes Wasser teilweise hydrolysiert.

[4-Nitro-benzyloxy]-harnstoff $C_8H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf O-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Salzsäure (BRADY, KLEIN, *Soc.* **1927**, 882). — Prismen (aus Wasser). F: 206° (Zers.).

2.4-Dinitro-benzylalkohol $C_7H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot OH$ (H 453). Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von konz. Schwefelsäure intensiv gelb (SKRAUP, FREUNDLICH, *B.* **55**, 1078).

[4-Nitro-phenyl]-[2.4-dinitro-benzyl]-äther $C_{13}H_9O_7N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Eintragen von 2.4-Dinitro-benzylchlorid in eine neutrale Lösung von Kalium-4-nitro-phenolat in Alkohol auf dem Wasserbad (KRASSUSSKI, PLISSOW, *Ukr. Chemič. Ž.* **1**, 641; *C.* **1926** II, 193). — Fast farblose Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 202—204°. Leicht löslich in warmem Toluol, sehr schwer in Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser und Alkohol.

2.6-Dinitro-benzylalkohol $C_7H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 224). *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf 2.6-Dinitro-benzylamin (REICH, OGANESSIAN, *Bl.* [4] **21** [1917], 120).

2.4.6-Trinitro-benzylalkohol $C_7H_5O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 224). *Darst.* Man kocht 5 g 2.4.6-Trinitro-benzylbromid ca. 5 Stdn. unter Rückfluß mit 1 l Wasser, bis

alles gelöst ist, und dampft auf dem Wasserbad auf 150 cm^3 ein (GANGULY, *B.* **58**, 712). — F: 100° (G.). — Liefert bei kurzem Kochen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform 2.4.6-Trinitro-benzylchlorid (G.). Beim Belichten einer Lösung in Benzol bildet sich ein Niederschlag (SCHULTZ, G., *B.* **58**, 708).

Schwefelanalogon des Benzylalkohols und seine Derivate.

ω-Mercapto-toluol, Benzylmercaptan $C_7H_8S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$ (H 453; E I 224). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Dibenzyldisulfoxyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 1521) im Kohlendioxyd-Strom oder mit Acetanhydrid im Rohr auf 150° (SMYTHE, *Soc.* **121**, 1403). Aus Benzylacetonylsulfid oder Benzylphenacylsulfid bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther, mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Hydroxylamin-hydrochlorid in siedendem Alkohol (WAHL, *B.* **55**, 1451). Neben anderen Produkten beim Zugeben einer Lösung von 1 Mol Benzylrhodanid in Äther zu einer äther. Lösung von 3 Mol Äthylmagnesiumbromid oder Phenylmagnesiumbromid (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* **42**, 2373). — Zur Darstellung aus Benzylchlorid und Kaliumhydrosulfid nach MÄRCKER, *A.* **136** [1865], 75 vgl. SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 382; HOFFMAN, REID, *Am. Soc.* **45**, 1833. — Ultrarot-Absorptionsspektrum bis 2,8 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 2116; bis 12 μ: BELL, *B.* **61**, 1918. Adsorption aus Petroleum-Destillaten durch Aluminiumoxyd-Gel: CHOWDHURY, BAGCHI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 117; *C.* **1928** I, 2683.

Die Natriumverbindung wird durch Natriumtrithionat in wäßr. Lösung (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2891) sowie durch Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff oder Äther (RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1311, 1312) zu Dibenzyldisulfid oxydiert. Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen Natriumbenzylmercaptid und Äthylenchlorhydrin in Wasser erhält man [β-Oxy-äthyl]-benzyl-sulfid; dieses bildet sich auch beim Aufbewahren von Benzylmercaptan mit Äthylenoxyd bei Zimmertemperatur unter Luftabschluß (FROMM, JÖRG, *B.* **58**, 306). Liefert mit 0,5 Mol α-Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin in alkoh. Natronlauge 2-Oxy-1.3-bis-benzylmercapto-propan (S. 431) (FROMM, KAPELLER, TAUBMANN, *B.* **61**, 1356). Natriumbenzylmercaptid gibt bei der Umsetzung mit dem Natriumsalz der Benzylthioschwefelsäure in Wasser bei Zimmertemperatur Dibenzyldisulfid (F., SM., *Soc.* **127**, 2889). Beim Leiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung aus Benzylmercaptan und Phenacylmercaptan entsteht 2.5 (oder 3.6)-Dibenzylmercapto-2.5-diphenyl-dithian-(1.4) (Formel I oder II) (GROTH, *Ark. Kemi* **9**, 54; *C.* **1924** I, 1036).

I. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S$ und C_6H_5 >C·S·CH_2 | | H_2C·S·C< $S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und C_6H_5

II. $C_6H_5 \cdot HC \cdot S \cdot CH \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ | | $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot HC \cdot S \cdot CH \cdot C_6H_5$

$ClHg \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Quecksilber(II)-chlorid auf d-Glucose-dibenzylmercaptal in heißem absolutem Alkohol (PACSU, *B.* **58**, 511). — $Sn(C_7H_7S)_4$. *B.* Aus Benzylmercaptan und Zinn(II)-chlorid in Alkohol bei Gegenwart von Luft (WUYTS, VANGINDERTAELEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 327; *C.* **1922** I, 740). Fast farbloses, stark lichtbrechendes Öl. D_4^{14}: 1,384. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $Pb(C_7H_7S)_2$. Krystalle. Zersetzt sich bei 100—101° ohne zu schmelzen (BORGSTROM, ELLIS, REID, *Am. Soc.* **51**, 3650). Die Lösung in Benzol färbt sich mit Schwefel erst braun, dann schwarz; mit Schwefelwasserstoff in Benzol entsteht eine braune bis schwarze Färbung.

Methylbenzylsulfid $C_8H_{10}S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$ (H 453). *B.* Aus Benzylmercaptan und Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung (v. BRAUN, ENGELBERTZ, *B.* **56**, 1576). — Kp_{12}: 91—92°. — Liefert beim Erwärmen mit Bromcyan im Rohr auf 60—70° Benzylbromid und Methylrhodanid.

Methylbenzylsulfon $C_8H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ (H 453; E I 225). *B.* Beim Erhitzen von Benzylacetonylsulfon oder Benzylphenacylsulfon mit alkoh. Kalilauge (WAHL, *B.* **55**, 1456). — Zur Darstellung aus benzylsulfinsaurem Natrium nach FROMM, DE SEIXAS PALMA (*B.* **39** [1906], 3315) vgl. INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 818. — F: 123—125° (I., I., SH.), 124,5° (korr.) (FREIMAN, SUGDEN, *Soc.* **1928**, 267), 127° (W.). D_4^{129}: 1,140; $D_4^{142,5}$: 1,128; D_4^{184}: 1,112 (FR., SU.). Oberflächenspannung bei 142,5°: 35,92, bei 164,5°: 33,93, bei 184°: 32,22 dyn/cm (FR., SU.). Parachor: FR., SU.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2121. — Beim Eintragen von Methylbenzylsulfon in Salpetersäure (D: 1,494) bei —10° bis —5° entstehen ca. 42% Methyl-[4-nitro-benzyl]-sulfon, ca. 30% Methyl-[3-nitro-benzyl]-sulfon und ca. 28% Methyl-[2-nitro-benzyl]-sulfon (I., I., SHAW, *Soc.* **1927**, 819, 821).

Äthylbenzylsulfid $C_9H_{12}S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$ (H 454). *B.* Beim Kochen von Benzylmercaptan mit p-Toluolsulfonsäureäthylester in Natronlauge (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* **47**, 1450). Neben anderen Produkten bei tropfenweiser Zugabe einer äther. Lösung

von Benzylmercaptan zu einer Lösung von Äthylmagnesiumbromid in Äther und Umsetzung des Reaktionsgemisches mit äther. Diäthylsulfat-Lösung (GILMAN, KINNEY, *Am. Soc.* **46**, 496). Neben Benzylmercaptan beim Eintragen einer Lösung von 1 Mol Benzylrhodanid in Äther in eine äther. Lösung von 3 Mol Äthylmagnesiumbromid (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* **42**, 2369, 2373). Aus Phenylquecksilberäthylmercaptid beim Kochen mit überschüssigem Benzyljodid in absol. Alkohol (SACHS, *A.* **433**, 162). — Kp: 218—220° (A., BR., T.), 220—223° (unkorr.) (G., B.). — $C_9H_{12}S + HgCl_2$. Krystalle. F: 84°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln (S.). — $C_9H_{12}S + 2HgCl_2$. F: 142°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln (S.).

Isobutylbenzylsulfid $C_{11}H_{16}S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben Benzylmercaptan beim Zugeben einer Lösung von 3 Mol Isobutylmagnesiumbromid in Äther zu einer äther. Lösung von 1 Mol Benzylrhodanid (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* **42**, 2369, 2372). — Gelbliches Öl. Kp: 243—244°. D^{20}: 0,968. n_D^{20}: 1,4912.

Allylbenzylsulfid $C_{10}H_{12}S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylmercaptan und Benzylchlorid in Gegenwart von Alkalilauge (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* **59**, 1208). Aus Benzylmercaptan und Allylbromid in Natriumäthylat-Lösung (v. BR., ENGELBERTZ, *B.* **56**, 1576). — Kp_{12}: 121—122° (v. BR., E.). — Liefert beim Erwärmen mit Bromcyan im Rohr auf 60—70° Allylsenföl, Benzylbromid und Benzylrhodanid (v. BR., E.).

Phenylbenzylsulfid $C_{13}H_{12}S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$ (H 454; E I 225). *B.* In geringer Menge neben dem entsprechenden Sulfoxyd und Sulfon bei der Umsetzung von Benzolsulfonsäurechlorid mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther unter Kühlung (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* **119**, 1193). — F: 44° (H., CL.). Kp_{27}: 197° (korr.) (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2036). Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit von Jod in Schwefelkohlenstoff: FEIGL, BONDI, *M.* **53/54**, 529. — Wird bei längerem Erhitzen mit Natrium im Rohr auf ca. 100° unter Bildung von Thiophenol, Toluol und anderen Produkten zersetzt (SCH.).

[4-Brom-phenyl]-benzyl-sulfid $C_{13}H_{11}BrS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4Br$ (H 454). *B.* Aus diazotiertem [4-Amino-phenyl]-benzyl-sulfid und Kupfer(I)-bromid + Kaliumbromid in Wasser bei 80° (HOLT, REID, *Am. Soc.* **46**, 2331). — F: 48°[1]).

[2-Nitro-phenyl]-benzyl-sulfid $C_{13}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen einer alkal. Lösung von 2-Nitro-thiophenol mit Benzylchlorid (SIEGLITZ, KOCH, *B.* **58**, 82). — Citronengelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 82—83°. Kp_{12}: 230°.

[4-Nitro-phenyl]-benzyl-sulfid $C_{13}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 454; E I 225). *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes des 4-Nitro-thiophenols mit Benzylchlorid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2402). — Gelbe Plättchen (aus Eisessig). F: 123°.

Phenylbenzylsulfoxyd $C_{13}H_{12}OS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_5$ (E I 225). *B.* Durch Umsetzung von Diphenylsulfoxyd mit Natriumbenzyl in Toluol und Zersetzung der entstandenen roten Natriumverbindung mit Chlorwasserstoff in der Kälte (FUCHS, *M.* **53/54**, 439). Neben geringen Mengen des entsprechenden Sulfids und Sulfons bei der Umsetzung von Benzolsulfonsäurechlorid mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther unter Kühlung (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* **119**, 1193). — F: 125°. — Gibt beim Erhitzen mit Methylmagnesiumjodid in Toluol + Äther geringe Mengen Phenylbenzylsulfid (H., CL.). Liefert mit Natriumphenyl in Benzol eine rote Natriumverbindung, die bei der Behandlung mit Kohlendioxyd in α-Phenylsulfin-phenylessigsäure (Syst. Nr. 1071) übergeht (F.). Gibt beim Behandeln mit Natriumbenzyl in Toluol eine hellrote Natriumverbindung, die bei der Zersetzung mit Chlorwasserstoff wieder Phenylbenzylsulfoxyd zurückliefert (F.).

Phenylbenzylsulfon $C_{13}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (H 455). *B.* In geringer Menge neben dem entsprechenden Sulfid und Sulfoxyd bei der Umsetzung von Benzolsulfonsäurechlorid mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther unter Kühlung (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* **119**, 1193; vgl. GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3506). — F: 146° (korr.) (FREIMAN, SUGDEN, *Soc.* **1928**, 268), 148° (korr.) (H., CL.), 149° (FUCHS, *M.* **53/54**, 441). D_4^{153}: 1,126; D_4^{164}: 1,116; $D_4^{173,5}$: 1,108; $D_4^{186,5}$: 1,098 (FR., S.). Oberflächenspannung bei 153,5°: 35,40 dyn/cm; bei 184°: 32,38 dyn/cm (FR., S.). Parachor: FR., S.

[3-Nitro-phenyl]-benzyl-sulfon, [3-Nitro-phenylsulfon]-phenyl-methan $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 3-Nitro-benzolsulfinsäure mit Benzylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbad oder unter Druck (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 154; CHATTERJEE, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2782.) — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152° (CH., R.), 160° (T., N.). Unlöslich in Alkalilauge (T., N.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad [3-Amino-phenyl]-benzyl-sulfon (T., N.). Gibt beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,5)

[1]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im Hauptwerk.

bei —5° bis 0° [3-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-sulfon und geringe Mengen [3-Nitro-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-sulfon und [3-Nitro-phenyl]-[3-nitro-benzyl]-sulfon (CH., R.).

[4-Nitro-phenyl]-benzyl-sulfon, [4-Nitro-phenylsulfon]-phenyl-methan $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 455). Läßt sich entgegen der Angabe von FROMM, WITTMANN (*B.* 41 [1908], 2270) nicht methylieren (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] 101, 152).

p-Tolyl-benzyl-sulfid $C_{14}H_{14}S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (E I 225). *B.* Bei der Umsetzung von Benzylbromid mit p-Tolylmercaptomagnesiumjodid in Äther (GILMAN, KING, *Am. Soc.* 47, 1140). Neben anderen Produkten beim Eintragen einer äther. Lösung von Benzylmagnesiumchlorid in eine siedende Lösung von Di-p-tolyldisulfoxyd $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. Nr. 1521) in Äther (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* 47, 858). — Krystalle (aus Ligroin). F: 44° (G., K.).

p-Tolyl-benzyl-sulfoxyd $C_{14}H_{14}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (E I 225). *B.* Beim Behandeln von Di-p-tolylsulfoxyd mit Natriumbenzyl in Toluol und Zersetzen der erhaltenen roten Natriumverbindung mit Chlorwasserstoff in der Kälte (FUCHS, *M.* 53/54, 439). Durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf p-Toluolsulfinsäure oder Di-p-tolyldisulfoxyd $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. Nr. 1521) in Äther (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* 47, 857, 858).

Dibenzylsulfid, Benzylsulfid $C_{14}H_{14}S = (C_6H_5\cdot CH_2)_2S$ (H 455; E I 225). F: 49° (SMYTHE, *Soc.* 121, 1404), 49—50° (LEWIN, *J. pr.* [2] 118, 286). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: GIBSON, GRAHAM, REID, *Soc.* 123, 878. Ultrarot-Absorptionsspektrum bis 2,8 μ: ELLIS, *Am. Soc.* 50, 2116; bis 12 μ: BELL, *B.* 61, 1918, 1920. Kontaktwinkel mit Wasser: NIETZ, *J. phys. Chem.* 32, 262. Einfluß von Dibenzylsulfid auf die Reaktionsfähigkeit von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln: FEIGL, BONDI, *M.* 53/54, 519.

Wird durch Chromsäure in 80%iger Essigsäure bei 60—80° oder durch Wasserstoffperoxyd in kaltem Eisessig zu Dibenzylsulfoxyd oxydiert (KNOLL, *J. pr.* [2] 113, 45). Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit-Lösung Dibenzylsulfon (WOOD, TRAVIS, *Am. Soc.* 50, 1227). Abhängigkeit des Verlaufs der Oxydation von der Alkalinität der Hypochlorit-Lösung: W., TR. Gibt bei der Oxydation mit Benzopersäure in Chloroform bei —10° Dibenzylsulfoxyd (LEWIN, *J. pr.* [2] 119, 213), mit überschüssiger Benzopersäure bei Zimmertemperatur Dibenzylsulfon (L., *J. pr.* [2] 118, 286; 119, 214). Geschwindigkeit der Oxydation zu Dibenzylsulfon mit Benzopersäure in Chloroform: L., *J. pr.* [2] 118, 286.

$C_{14}H_{14}S + I_2$ (E I 226 bei Dibenzylsulfoxyd aufgeführt). *B.* Aus Dibenzylsulfid bei ¼-stdg. Erwärmen mit Jod in Eisessig auf 120° oder beim Behandeln mit Jod in Chloroform bei —30° (FEIGL, BONDI, *M.* 53/54, 543). Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff mit brauner Farbe. — $C_{14}H_{14}S + 2I_2$. *B.* Bei längerem Erwärmen von Dibenzylsulfid mit Jod in Eisessig auf 120° (F., B.). Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff mit brauner Farbe. — $C_{14}H_{14}S + AuCl$ (H 455). Zur Konstitution vgl. SMITH, *Am. Soc.* 44, 1770. Zusatz von Dibenzylsulfid verringert die Leitfähigkeit von Lösungen in absol. Alkohol (SM.). — $C_{14}H_{14}S + AuCl_3$ (H 456). Zur Konstitution vgl. SM., *Am. Soc.* 44, 1770. Zur Existenz einer Additionsverbindung mit Chloroform vgl. SM. — $C_{14}H_{14}S + AuBr$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{14}H_{14}S + AuBr_3$ mit Alkohol (SM.). Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Äther. Die alkoh. Lösung gibt beim Eintragen in siedendes Wasser eine blaue kolloidale Goldlösung. — $C_{14}H_{14}S + AuBr_3$. *B.* Aus Dibenzylsulfid und Goldbromwasserstoffsäure in Äther (SM.). Dunkelbraune Nadeln (aus Chloroform). — $C_{14}H_{14}S + AuClI$. *B.* Neben anderen Produkten aus Dibenzylsulfid, Goldchlorwasserstoffsäure und Jodoform in Äther (SM.). Dunkelorangefarbene Nadeln (aus Äther). — $C_{14}H_{14}S + AuI_3$. *B.* Aus Dibenzylsulfid und Goldjodwasserstoffsäure in Äther (SM.). Schwarze Nadeln. Zersetzt sich in organischen Lösungsmitteln, besonders beim Erwärmen in Dibenzyldisulfid, Jod und Gold(I)-jodid. — $2C_{14}H_{14}S + PtCl_4$. Krystalle (aus Benzol). F: 183° (Zers.) (RÂY, BOSE-RÂY, RAY-CHAUDHURY, *J. indian chem. Soc.* 5, 142; *C.* 1928 II, 2543). Unlöslich in Alkohol. Einw. von Ammoniak und aromatischen Aminen: R., B.-R., R.-CH. Einw. von Platinchlorwasserstoffsäure: RÂY, RÂY, *Z. anorg. Ch.* 178, 333.

Dibenzylsulfoxyd $C_{14}H_{14}OS = (C_6H_5\cdot CH_2)_2SO$ (H 456; E I 226). *B.* Bei der Einw. von Diphenylsulfit auf Benzylmagnesiumchlorid in Äther (GILMAN, ROBINSON, BEABER, *Am. Soc.* 48, 2717). Bei der Oxydation von Dibenzylsulfid mit Chromsäure in 80%iger Essigsäure bei 60—80° oder mit Wasserstoffperoxyd in kaltem Eisessig (KNOLL, *J. pr.* [2] 113, 45) oder mit der berechneten Menge Benzopersäure in Chloroform bei —10° (LEWIN, *J. pr.* [2] 119, 213). — F: 133—134,6° (L.), 135° (KN.). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] 9 I, 514; *C.* 1925 I, 1674. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: GIBSON, GRAHAM, REID, *Soc.* 123, 878. — Das E I, 226 bei Dibenzylsulfoxyd aufgeführte Dibenzylsulfiddijodid $(C_7H_7)_2SI_2$ wird von FEIGL, BONDI (*M.* 53/54, 543) als additionelle Verbindung von Dibenzylsulfid mit Jod (s. o.) erkannt.

Dibenzylsulfon $C_{14}H_{14}O_2S = (C_6H_5\cdot CH_2)_2SO_2$ (H 456; E I 226). *B.* Bei der Oxydation von Dibenzylsulfid mit Natriumhypochlorit-Lösung (WOOD, TRAVIS, *Am. Soc.* **50**, 1227) oder mit überschüssiger Benzopersäure in Chloroform bei Zimmertemperatur (LEWIN, *J. pr.* [2] **119**, 214). — F: 149,5—151° (L.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: GIBSON, GRAHAM, REID, *Soc.* **123**, 878.

Tribenzylsulfoniumhydroxyd $C_{21}H_{22}OS = (C_6H_5\cdot CH_2)_3S\cdot OH$ (H 457; E I 226). — Verbindung des Jodids mit Jodoform $C_{21}H_{21}S\cdot I + CHI_3$. Gelbe Würfel (aus Alkohol). F: 95° (STEINKOPF, ROCH, SCHULTZ, *J. pr.* [2] **113**, 164). Zersetzt sich leicht beim Umkrystallisieren aus Alkohol.

[β-Oxy-äthyl]-benzyl-sulfid, β-Benzylmercapto-äthylalkohol, Monothioäthylenglykol-S-benzyläther $C_9H_{12}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei langsamer Zugabe einer alkoh. Lösung von Benzylchlorid zu einer stark alkalischen Lösung von Monothioäthylenglykol in Alkohol unter Kühlung und nachfolgendem Erhitzen auf dem Wasserbad (FROMM, JÖRG, *B.* **58**, 306). Aus äquimolekularen Mengen β-Chlor-äthylalkohol und Natriumbenzylmercaptid in Wasser, anfangs unter Kühlung, später auf dem Wasserbad (F., J.). Beim Aufbewahren von Benzylmercaptan mit Äthylenoxyd bei Zimmertemperatur unter Luftabschluß (FR., J.). — Kp_{18}: 169°.

[β-Äthoxy-äthyl]-benzyl-sulfid, β-Benzylmercapto-diäthyläther $C_{11}H_{16}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Äthoxy-äthylmercaptan und Benzylchlorid in alkal. Lösung (ROJAHN, LEMME, *Ar.* **1925**, 624). — Öl. Kp_{16}: 146°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und verd. Lauge. — Läßt sich zu [β-Äthoxy-äthyl]-benzyl-sulfon oxydieren.

1.2-Bis-benzylmercapto-äthan, Äthylen-bis-benzylsulfid $C_{16}H_{18}S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (E I 226). Liefert bei der Oxydation mit 25%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig zwei stereoisomere Äthylen-bis-benzylsulfoxyde vom Schmelzpunkt 192° und 209° (BELL, BENNETT, *Soc.* **1928**, 3190).

β.β'-Bis-benzylmercapto-diäthylsulfid $C_{18}H_{22}S_3 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von β.β'-Dichlor-diäthylsulfid mit Benzylmercaptan in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FROMM, JÖRG, *B.* **58**, 308). Durch Reduktion von Diäthylentrisulfid-(1.2.5) (Syst. Nr. 2952) mit Natrium und Alkohol und Kochen des nicht näher beschriebenen β.β'-Dimercapto-diäthylsulfids mit Benzylchlorid (FR., J.). — Krystalle (aus Äther + Alkohol oder Petroläther). F: 53°.

β.β'-Bis-benzylmercapto-diäthylsulfon $C_{18}H_{22}O_2S_3 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Beim Kochen von β.β'-Dijod-diäthylsulfon mit Benzylmercaptan und alkoh. Natronlauge (FROMM, UNGAR, *B.* **56**, 2289). — Blättchen (aus Alkohol). F: 100°.

β.β'-Bis-benzylmercapto-diäthyldisulfid $C_{18}H_{22}S_4 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S-)_2$. *B.* Beim Erwärmen von β.β'-Dichlor-diäthyldisulfid mit Benzylmercaptan in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FROMM, JÖRG, *B.* **58**, 307). — Krystalle (aus Chloroform). F: 70°.

1.2-Bis-benzylsulfin-äthan, Äthylen-bis-benzylsulfoxyd $C_{16}H_{18}O_2S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Das E I 227 beschriebene Äthylen-bis-benzylsulfoxyd vom Schmelzpunkt 198° ist ein Gemisch zweier diastereoisomerer Formen (BELL, BENNETT, *Soc.* **1928**, 3189). — *B.* Beide Formen entstehen bei der Oxydation von Äthylen-bis-benzylsulfid mit 25%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig; man trennt sie durch fraktionierte Krystallisation aus Isoamylalkohol (B., B.). — α-Form. Tafeln (aus Alkohol, Isoamylalkohol oder 50%iger Essigsäure), Prismen (aus Xylol). F: 209°. — β-Form. Nadeln (aus Xylol oder Isoamylalkohol). F: 192°.

[β-Oxy-äthyl]-benzyl-sulfon, β-Benzylsulfon-äthylalkohol $C_9H_{12}O_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von β.β'-Bis-benzylsulfon-diäthylsulfon (s. u.) mit 2 Mol 0,1 n-alkoh. Natronlauge und nachfolgenden Erhitzen mit Benzylchlorid und Alkalilauge (FROMM, JÖRG, *B.* **58**, 308). Beim Erhitzen von [β-Benzoyloxy-äthyl]-benzyl-sulfon (Syst. Nr. 901) mit der äquivalenten Menge 0,1 n-Natronlauge (FR., J.). — Nadeln (aus Wasser). F: 97°.

[β-Äthoxy-äthyl]-benzyl-sulfon, β-Benzylsulfon-diäthyläther $C_{11}H_{16}O_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von [β-Äthoxy-äthyl]-benzyl-sulfid (ROJAHN, LEMME, *Ar.* **1925**, 624). Beim Kochen von [β-Benzoyloxy-äthyl]-benzylsulfon mit 0,1n-Natriumäthylat-Lösung (FROMM, JÖRG, *B.* **58**, 307). — Krystalle (aus Alkohol). F: 53° (FR., J.; R., L.).

1.2-Bis-benzylsulfon-äthan, Äthylen-bis-benzylsulfon $C_{16}H_{18}O_4S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (E I 227). *B.* Beim Erhitzen von 1-Benzylmercapto-1.2-bis-

benzylsulfon-äthan, 1.1.2-Tris-benzylsulfon-äthan oder α.β-Bis-benzylsulfon-äthylen mit Zinkstaub in Eisessig (FROMM, LANDMANN, *B.* 56, 2293).

β.β'-Bis-benzylsulfon-diäthylsulfon $C_{18}H_{22}O_6S_3 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Bei der Oxydation von β.β'-Bis-benzylmercapto-diäthylsulfid (FROMM, JÖRG, *B.* 58, 308) oder β.β'-Bis-benzylmercapto-diäthylsulfon (FR., UNGAR, *B.* 56, 2289) mit Permanganat in der Kälte oder mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad. —Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300° (FR., U.; FR., J.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer Nitrobenzol (FR., U.; FR., J.). — Liefert beim Kochen mit 2 Mol 0,1 n-alkoh. Natronlauge bis zur Lösung und nachfolgenden Erhitzen mit Benzylchlorid und Alkalilauge Dibenzylsulfon und [β-Oxy-äthyl]-benzyl-sulfon (FR., J.).

[γ-Oxy-propyl]-benzyl-sulfid, Monothiotrimethylenglykol-S-benzyläther $C_{10}H_{14}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Oxy-propylmercaptan mit Benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 620). — Flüssig. Kp_{20}: 185—188° (Zers.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und verd. Natronlauge.

[γ-Äthoxy-propyl]-benzyl-sulfid $C_{12}H_{18}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Äthoxy-propylmercaptan und Benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 617). — Öl. Kp_{18}: 161°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und verd. Natronlauge.

[γ-Äthoxy-propyl]-benzyl-sulfon $C_{12}H_{18}O_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von [γ-Äthoxy-propyl]-benzyl-sulfid mit 30%igem Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 618). — Krystalle. F: 45—46°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Petroläther und Wasser.

α.β-Bis-benzylmercapto-äthylen, Vinylen-bis-benzylsulfid $C_{16}H_{16}S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH:CH\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (E I 227). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in kalter verd. Schwefelsäure α-Benzylmercapto-β-benzylsulfon-äthylen, bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad α.β-Bis-benzylsulfon-äthylen (FROMM, LANDMANN, *B.* 56, 2293). Die Lösung in Eisessig liefert beim Erhitzen mit Benzylmercaptan und 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad 1.1.2-Tribenzylmercapto-äthan (FR., L.).

α-Benzylmercapto-β-benzylsulfon-äthylen, [β-Benzylmercapto-vinyl]-benzylsulfon, Dibenzylsulfidsulfon-äthylen $C_{16}H_{16}O_2S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH:CH\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von in Benzol oder Chloroform gelöstem α.β-Bis-benzylmercaptoäthylen mit Permanganat in kalter verd. Schwefelsäure (FROMM, LANDMANN, *B.* 56, 2293). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. — Wird durch Zinkstaub und Eisessig nicht verändert. Die Lösung in Eisessig liefert beim Erhitzen mit Benzylmercaptan bei Gegenwart von 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad Benzylsulfon-acetaldehyd-dibenzylmercaptal. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin.

α.β-Bis-benzylsulfon-äthylen, Vinylen-bis-benzylsulfon $C_{16}H_{16}O_4S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH:CH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von α.β-Bis-benzylmercapto-äthylen mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (FROMM, LANDMANN, *B.* 56, 2293). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Löslich in Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und heißem Eisessig 1.2-Bis-benzylsulfon-äthan. Addiert kein Halogen und kein Wasser. Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol Benzylsulfonacetaldehyd-phenylhydrazon (Syst. Nr. 1981) und das Phenylhydrazinsalz der Benzylsulfinsäure.

Bis-benzylmercapto-acetylen $C_{16}H_{14}S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C:C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (E I 227). Liefert bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur Bis-benzylsulfon-acetylen (FROMM, LANDMANN, *B.* 56, 2294).

Bis-benzylsulfon-acetylen $C_{16}H_{14}O_4S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C:C\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von Bis-benzylmercapto-acetylen mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur (FROMM, LANDMANN, *B.* 56, 2294). — Blättchen (aus Alkohol). F: 212°.

2-Oxy-1.3-bis-benzylmercapto-propan, β.β'-Bis-benzylmercapto-isopropylalkohol, α.α'-Dithio-glycerin-S.S-dibenzyläther $C_{17}H_{20}OS_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2)_2CH\cdot OH$. *B.* Aus Benzylmercaptan und 0,5 Mol α-Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin in alkoh. Natronlauge (FROMM, KAPELLER, TAUBMANN, *B.* 61, 1356). — F: 59°. — Die Lösung in Chloroform gibt bei der Oxydation mit saurer Permanganat-Lösung 2-Oxy-1.3-bis-benzylsulfon-propan.

Acetat $C_{19}H_{22}O_2S_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2)_2CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FROMM, KAPELLER, TAUB-

MANN, *B.* **61**, 1356). — Dunkles Öl. — Kaliumpermanganat oxydiert zum entsprechenden Sulfon (s. u.).

2-Oxy-1.3-bis-benzylsulfon-propan, β.β'-Bis-benzylsulfon-isopropylalkohol $C_{17}H_{20}O_5S_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2)_2CH\cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Oxy-1.3-bis-benzylmercapto-propan in Chloroform mit saurer Permanganat-Lösung (FROMM, KAPELLER, TAUBMANN, *B.* **61**, 1357). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig) vom Schmelzpunkt 208° oder Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 215°. Die wasserhaltige Verbindung bleibt bei 2-stdg. Erhitzen auf 120° unverändert.

Acetat $C_{19}H_{22}O_6S_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2)_2CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Sulfids (s. o.) mit saurer Permanganat-Lösung (FROMM, KAPELLER, TAUBMANN, *B.* **61**, 1357). Beim Kochen von 2-Oxy-1.3-bis-benzylsulfon-propan mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (FR., K., T.,). — Krystalle (aus Alkohol). F: 159—160°. — Wird beim Kochen mit alkoh. Natronlauge nicht verändert; beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure erfolgt Verseifung.

Bis-benzylmercapto-methan, Methylen-bis-benzylsulfid, Formaldehyd-bis-benzylmercaptal $C_{15}H_{16}S_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot S)_2CH_2$ (E I 227). Läßt sich im Hochvakuum bei 165° unzersetzt destillieren (SCHÖNBERG, SCHÜTZ, *B.* **62**, 2335).

1.1.2.2-Tetrakis-benzylmercapto-äthan $C_{30}H_{30}S_4 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot S)_2CH\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan mit Benzylmercaptan und Natriumäthylat-Lösung (FROMM, LANDMANN, *B.* **56**, 2294). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63°. — Liefert bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad 1.1.2.2-Tetrakis-benzylsulfon-äthan.

1.1.2.2-Tetrakis-benzylsulfon-äthan $C_{30}H_{30}O_8S_4 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2)_2CH\cdot CH(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 1.1.2.2-Tetrakis-benzylmercapto-äthan mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (FROMM, LANDMANN, *B.* **56**, 2294). — Blättchen (aus Alkohol). F: 203°.

1.1.2-Tris-benzylmercapto-äthan, Benzylmercaptoacetaldehyd-dibenzylmercaptal $C_{23}H_{24}S_3 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot S)_2CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α.β-Bis-benzylmercapto-äthylen mit Benzylmercaptan und 50%iger Schwefelsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (FROMM, LANDMANN, *B.* **56**, 2292). — Krystalle (aus absol. Äther). Zerfließt an der Luft. — Liefert bei der Oxydation mit 5%iger Permanganat-Lösung in Äther bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure unter Kühlung 1-Benzylmercapto-1.2-bis-benzylsulfon-äthan, mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad 1.1.2-Tris-benzylsulfon-äthan.

1.1-Bis-benzylmercapto-2-benzylsulfon-äthan, Benzylsulfonacetaldehyd-dibenzylmercaptal, [β.β-Bis-benzylmercapto-äthyl]-benzyl-sulfon $C_{23}H_{24}O_2S_3 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot S)_2CH\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Benzylmercapto-β-benzylsulfon-äthylen mit Benzylmercaptan bei Gegenwart von 50%iger Schwefelsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (FROMM, LANDMANN, *B.* **56**, 2294). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 81°. — Liefert beim Erhitzen mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig 1.1.2-Tris-benzylsulfon-äthan.

1-Benzylmercapto-1.2-bis-benzylsulfon-äthan $C_{23}H_{24}O_4S_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von in Äther gelöstem 1.1.2-Tris-benzylmercapto-äthan mit Permanganat in kalter verd. Schwefelsäure (FROMM, LANDMANN, *B.* **56**, 2292). — Krystalle (aus Alkohol + verd. Schwefelsäure). F: 142°. — Gibt bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad 1.1.2-Tris-benzylsulfon-äthan. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig 1.2-Bis-benzylsulfon-äthan und Benzylmercaptan.

1.1.2-Tris-benzylsulfon-äthan $C_{23}H_{24}O_6S_3 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2)_2CH\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von 1.1.2-Tris-benzylmercapto-äthan, 1.1-Bis-benzylmercapto-2-benzylsulfon-äthan oder 1-Benzylmercapto-1.2-bis-benzylsulfon-äthan mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (FROMM, LANDMANN, *B.* **56**, 2293). — Blättchen. F: 261°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Wird durch alkoh. Alkalilauge verseift. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und heißem Eisessig 1.2-Bis-benzylsulfon-äthan und Benzylmercaptan.

Benzylacetonylsulfid, Benzylmercaptoaceton $C_{10}H_{12}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumbenzylmercaptid und Chloraceton in Äther oder Benzol (WAHL, *B.* **55**, 1450). — Schwach aromatisch riechendes Öl. Kp_{17}: 155—156°. Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf, leichter in Gegenwart von Alkalilauge. Mischbar mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther und Wasser. —

Liefert bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig unter Kühlung Benzylacetonylsulfoxyd, ohne Kühlung Dibenzyldisulfoxyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 1521), mit Permanganat in verd. Essigsäure Benzylacetonylsulfon. Konz. Salpetersäure oxydiert zu Benzaldehyd und Schwefelsäure; Schwefelsäure tritt auch bei der Einw. von Permanganat in Eisessig auf. Wird durch Natrium und siedenden Alkohol oder feuchten Äther, durch Zinkstaub und Eisessig oder durch Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Alkohol unter Bildung von Benzylmercaptan oder Sulfiden reduziert. Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff Bromaceton. Mit Quecksilber(II)-chlorid in Alkohol erhält man ein Additionsprodukt (unscharf sinterndes Krystallpulver oder bei 99° schmelzende Nadeln). — Phenylhydrazon $C_{16}H_{18}N_2S$. F: 155°.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 123° (WAHL, *B.* **55**, 1453). Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Benzol, Pyridin und Essigester, schwerer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin, Äther und Petroläther.

Benzylacetonylsulfoxyd, Benzylsulfinaceton $C_{10}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch vorsichtige Oxydation von Benzylacetonylsulfid mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig unter Kühlung (WAHL, *B.* **55**, 1452). — Blättchen (aus Benzol). F: 125°. Kp_{20-30}: ca. 70°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther und heißem Wasser, sehr schwer in Petroläther. — Zersetzt sich beim Erwärmen. Beim Kochen in Eisessig-Lösung bildet sich Dibenzyldisulfoxyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 1521).

Benzylacetonylsulfon, Benzylsulfonaceton $C_{10}H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Benzylacetonylsulfid mit Permanganat in verd. Essigsäure (WAHL, *B.* **55**, 1455). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in Pyridin, Benzol und heißem Alkohol, schwerer in Äther und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Methylbenzylsulfon und Essigsäure. — Phenylhydrazon $C_{16}H_{18}O_2N_2S$. F: 121° (W.).

Oxim $C_{10}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}N \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 151° (WAHL, *B.* **55**, 1457). Sehr leicht löslich in Pyridin und Essigester, schwerer in Eisessig, Äther und kaltem Alkohol, schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und heißem Wasser.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}O_3N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 189° (WAHL, *B.* **55**, 1457). — Ziemlich leicht löslich in Pyridin, Essigester und Eisessig, schwer in verd. Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Äther, Benzol und Ligroin.

α.α'-Bis-benzylmercapto-aceton $C_{17}H_{18}OS_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2)_2CO$. *B.* Aus 1 Mol α.α'-Dichlor-aceton und 2 Mol Benzylmercaptan in alkoh. Natronlauge (FROMM, KAPELLER, TAUBMANN, *B.* **61**, 1357). — Öl. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung α.α'-Bis-benzylsulfon-aceton.

α.α'-Bis-benzylsulfon-aceton $C_{17}H_{18}O_5S_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2)_2CO$. *B.* Bei der Oxydation von α.α'-Bis-benzylmercapto-aceton mit Permanganat in saurer Lösung (FROMM, KAPELLER, TAUBMANN, *B.* **61**, 1358). — Krystalle (aus Alkohol). F: 182°. Leichter löslich in alkoh. Natronlauge als in Alkohol. — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unter Abspaltung von Benzylsulfinsäure. Reagiert nicht mit Hydroxylamin, Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung aus 1 Mol α.α'-Bis-benzylsulfon-aceton und 2 Mol Benzylmercaptan und nachfolgender Oxydation des Reaktionsprodukts mit saurer Permanganat-Lösung in Benzol entsteht 1.2.2.3-Tetrakis-benzylsulfon-propan.

1.2.2.3-Tetrakis-benzylsulfon-propan $C_{31}H_{32}O_8S_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2)_2C(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung aus 1 Mol α.α'-Dichlor-aceton und 2 Mol Benzylmercaptan, Versetzen des Reaktionsprodukts mit 2 Mol Natriumbenzylmercaptid und nachfolgende Oxydation mit saurer Permanganat-Lösung in Benzol (FROMM, KAPELLER, TAUBMANN, *B.* **61**, 1358). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung aus 1 Mol α.α'-Bis-benzylsulfon-aceton und 2 Mol Benzylmercaptan und nachfolgende Oxydation mit saurer Permanganat-Lösung in Benzol (F., K., T.). — F: 198°.

d-Glucose-dibenzylmercaptal $C_{20}H_{26}O_5S_2 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ (H 459) und analoge Verbindungen s. Syst. Nr. 4767 A (vgl. H **30**, 480).

Trimerer Dithioameisensäure-benzylester, trimeres Benzyldithioformiat $C_{24}H_{24}S_6 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CHS]_3$.

a) Niedrigerschmelzende Form. Zur Konstitution vgl. LEVI, *R. A. L.* [6] **9**, 175. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch und ebullioskopisch in Benzol bestimmt (L.). — *B.*

Neben der höherschmelzenden Form aus dem Kaliumsalz der trimeren Dithioameisensäure (E II 2, 90) und Benzylchlorid (L., *R. A. L.* [6] 9, 173). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 77°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol.

b) Höherschmelzende Form. Zur Konstitution vgl. LEVI, *R. A. L.* [6] 9, 175. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt. — Krystalle (aus Alkohol). F: 154,5°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem, leicht in siedendem Benzol.

Thioessigsäure-S-benzylester $C_9H_{10}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 12-std. Kochen von 1 Tl. Benzylmercaptan mit 4 Tln. Acetanhydrid (SMYTHE, *Soc.* 121, 1405). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Dibenzylsulfoxyd (SM., *Soc.* 95 [1909], 367) oder Dibenzyldisulfoxyd $C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 1521) (SM., *Soc.* 121, 1403) mit Acetanhydrid im Rohr auf 150°. — Nicht rein erhalten. Flüssigkeit von starkem Geruch. Kp: 248°.

Benzylthiocyanat, Benzylrhodanid $C_8H_7NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$ (H 460; E I 228). *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Allylbenzylsulfid mit Bromcyan im Rohr auf 60—70° (v. BRAUN, ENGELBERTZ, *B.* 56, 1576). Beim Aufbewahren von benzylthioschwefelsaurem Natrium mit Kaliumcyanid in Wasser (FOOTNER, SMILES, *Soc.* 127, 2889). — F: 41° (F., SM.). Ist weder bei gewöhnlichem Druck noch im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unzersetzt destillierbar (v. B., E.). Beim Zugeben einer Lösung von 1 Mol Benzylrhodanid in Äther zu einer äther. Lösung von 3 Mol Äthylmagnesiumbromid entstehen Äthylbenzylsulfid und Benzylmercaptan; analog verläuft die Reaktion mit Isobutylmagnesiumbromid (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* 42, 2373). Beim Eintragen einer Lösung von 1 Mol Benzylrhodanid in Äther in eine äther. Lösung von 3 Mol Phenylmagnesiumbromid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Chlorwasserstoff erhält man Benzophenonimid-hydrochlorid, Benzophenon und Benzylmercaptan (A., B., T.).

S-Benzyl-isothioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C(NH_2):NH$ (H 461; E I 228). Liefert mit überschüssigem Acetylchlorid in Aceton S-Benzyl-N-acetyl-isothioharnstoff-hydrochlorid (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 117, 727).

Hydrochlorid, „S-Benzyl-thiuroniumchlorid" $C_8H_{10}N_2S+HCl$. Zur Konstitution der beiden Modifikationen vgl. LECHER, *A.* 445, 39. a) Höherschmelzende, stabile Form. Nadeln (aus 0,2 n-Salzsäure). Krystallographisches: HANN, KEENAN, *J. phys. Chem.* 31, 1084. F: 172,5—174° (unkorr.) (L., *A.* 445, 57), 176° (korr.) (H., K.). Zersetzt sich bei weiterem Erhitzen (L.). — b) Niedrigerschmelzende, metastabile Form. Erweicht bei 140° und schmilzt bei 146—148° (korr.) (LECHER, *A.* 445, 57). — Saures Sulfat $C_8H_{10}N_2S+H_2SO_4$. Zur Zusammensetzung vgl. LECHER, *A.* 445, 38. Krystalle (aus Alkohol). F: 146—147,5° (korr.) (LECHER, *A.* 445, 58). Geht beim Umlösen aus Wasser in das neutrale Sulfat über. — Neutrales Sulfat $2C_8H_{10}N_2S+H_2SO_4$. Krystalle. F: 184° bis 188° (korr.; Zers.) (LECHER, *A.* 445, 58). — Chloracetat $C_8H_{10}N_2S+C_2H_3O_2Cl$. Zersetzt sich bei 156° (TAYLOR, *Soc.* 117, 8). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Natriumchloracetat-Lösung. — Dichloracetat $C_8H_{10}N_2S+C_2H_2O_2Cl_2$. Zersetzt sich bei 153° (TAYLOR, *Soc.* 117, 10). — Trichloracetat $C_8H_{10}N_2S+C_2HO_2Cl_3$. Blättchen. Zersetzt sich bei 150° (TAYLOR, *Soc.* 117, 10). — Succinat $2C_8H_{10}N_2S+C_4H_6O_4+2H_2O$. Prismen (aus Alkohol). F: 153° (RUGELEY, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 3000). — Salz der Pseudothiohydantoinsäure $C_8H_{10}N_2S+C_3H_6O_2N_2S$. *B.* Aus S-Benzyl-isothioharnstoffchloracetat und Thioharnstoff in heißem Alkohol (TAYLOR, *Soc.* 117, 9). Zersetzt sich bei 190°. — Salz der Phtionsäure (vgl. E II 3, 380) $C_8H_{10}N_2S+C_{26}H_{52}O_2$. Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 143—144° (unkorr.); der Schmelzpunkt ist stark von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig (ANDERSON, *J. biol. chem.* 74, 548). Leicht löslich in heißem Alkohol.

N.N'-Diäthyl-S-benzyl-isothioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C(NH\cdot C_2H_5):N\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N.N'-Diäthyl-thioharnstoff und Benzylchlorid (NOAH, *B.* 23 [1890], 2197). — $C_{12}H_{18}N_2S+HCl$. Nadeln. F: 73—75°.

S-Benzyl-N-acetyl-isothioharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus S-Benzyl-isothioharnstoff und Acetylchlorid in Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 117, 727) oder aus Acetylthioharnstoff und Benzylchlorid (D., T.). — Einheitlichkeit fraglich. F: 128° bzw. 132°. — Hydrochlorid $C_{10}H_{12}ON_2S+HCl$. Nadeln. F: 140—142° (Zers.).

S-Benzyl-isothiosemicarbazid $C_8H_{11}N_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Aceton-[S-benzyl-isothiosemicarbazon] mit 1n-Salzsäure auf 60° (WILSON, BURNS, *Soc.* 121, 874). — Die freie Base ist unbeständig. — $C_8H_{11}N_3S+HCl$. Körniger Niederschlag. F: 124—126° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_8H_{11}N_3S+H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (geringe Zersetzung). Löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

Aceton-[S-benzyl-isothiosemicarbazon] $C_{11}H_{15}N_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Acetonthiosemicarbazons (E II 3, 134) und Benzylchlorid in Alkohol (WILSON, BURNS, *Soc.* **121**, 873). — Nadeln (aus Petroläther). F: 51—52°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Beim Kochen mit Benzolsulfonsäurechlorid in Natriumäthylat-Lösung entsteht die Natriumverbindung des Aceton-[S-benzyl-N-benzolsulfonyl-isothiosemicarbazons] $(CH_3)_2C:N\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NNa\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 1520). Zerfällt beim Kochen mit 2n-Natronlauge in Benzylmercaptan, Aceton und Ammoniak. Liefert beim Erwärmen mit 1n-Salzsäure auf 60° S-Benzyl-isothiosemicarbazid-hydrochlorid und Aceton.

S-Benzyl-isothiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester, S-Benzyl-1-carbäthoxy-isothiosemicarbazid $C_{11}H_{15}O_2N_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-Carbäthoxy-thiosemicarbazid (E II 3, 135) mit Benzylchlorid und 1 Mol Natronlauge in Alkohol (FROMM, NEHRING, *B.* **56**, 1374). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. — Liefert beim Kochen mit 1 Mol Alkalilauge 5-Benzylmercapto-1.2.4-triazolon.

S-Benzyl-isothiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-benzylester, Thiobenzylpseudosemicarbazinocarbonsäure-thiobenzylester $C_{16}H_{17}ON_3S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C(NH_2):N\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 2-Mercapto-5-amino-1.3.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4560) mit Benzylchlorid und alkoh. Natronlauge (FROMM, *A.* **426**, 344). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 193°. — Liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge die Verbindung $C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C\overset{N\text{———}N}{\underset{N:C(C_6H_5)\cdot O}{<\quad\quad>}}C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 4672).

S-Benzyl-isothiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-amid, Hydrazodicarbonthiamid-monobenzyläther $C_9H_{12}N_4S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureamid mit Benzylchlorid und 1 Mol alkoh. Kalilauge (ARNDT, MILDE, *B.* **54**, 2108). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Schwer löslich in Chloroform und Äther, unlöslich in Benzol. Löst sich in Natronlauge und Mineralsäuren. — Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure 2-Amino-5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazol. Beim Kochen mit Natronlauge erhält man 5-Amino-3-mercapto-1.2.4-triazol und Benzylmercaptan.

N.N'-Bis-[benzylmercapto-imino-methyl]-hydrazin, Hydrazodicarbonthiamiddibenzyläther $C_{16}H_{18}N_4S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureamid mit Benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge, neben geringen Mengen S-Benzyl-isothiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-amid (ARNDT, MILDE, *B.* **54**, 2109). — Blättchen (aus Alkohol, Benzol oder Ligroin). F: 94°. Sehr leicht löslich in Äther, schwer in Wasser und Ligroin. Reagiert stark alkalisch. — Die Lösung in wenig Alkohol gibt mit Essigsäure eine klare Lösung, mit Mineralsäuren schwer lösliche Salze. Beim Kochen des Sulfats mit 2n-Schwefelsäure entsteht 3.5-Bis-benzylmercapto-1.2.4-triazol. Ist gegen heiße Alkalilauge sowie beim Erhitzen für sich auffällig beständig. Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unter Abspaltung von Benzylmercaptan zersetzt.

Dithiokohlensäure-S.S-dibenzylester-cyanimid, „Cyanamidodithiokohlensäure-dibenzylester" $C_{16}H_{14}N_2S_2 = NC\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$ (H 462). Gibt beim Behandeln mit Hydrazinhydrat unter Eiskühlung 3-Benzylmercapto-5-amino-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3891) und Benzylmercaptan (FROMM, KAPELLER-ADLER, *A.* **467**, 272).

Dithiocarbazinsäure-benzylester $C_8H_{10}N_2S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$ (E I 229). Gibt beim Behandeln mit Chloressigsäureäthylester in alkoh. Ammoniak oder in siedendem Alkohol + Pyridin 2-Benzylmercapto-5-oxo-Δ^2-dihydro-1.3.4-thiodiazin (Syst. Nr. 4577); die Reaktion mit anderen α-halogenierten Fettsäureestern und Dicarbonsäureestern verläuft analog (BOSE, *J. indian chem. Soc.* **3**, 150; *C.* **1926** II, 1651).

Trithiokohlensäure-dibenzylester, Dibenzyltrithiocarbonat $C_{15}H_{14}S_3 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot S)_2CS$. *B.* Beim Schütteln von ammoniakalischer Ammoniumtrithiocarbonat-Lösung mit Benzylchlorid bei 45° (WERTHEIM, *Am. Soc.* **48**, 828). — Dickes braunes Öl von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Kp_{55-60}: 240—260° (Zers.).

Benzylmercaptoessigsäure, S-Benzyl-thioglykolsäure $C_9H_{10}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 463). *B.* Beim Kochen von Dibenzyldisulfoxyd $C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 1521) mit Malonsäurediäthylester und Kaliumacetat in Alkohol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender konzentrierter Salzsäure (CHIVERS, SMILES, *Soc.* **1928**, 699). — Krystalle (aus Benzin). F: 60° (CH., SM.), 62—63° (LESSER, MEHRLÄNDER, *B.* **56**, 1643). — Liefert mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur Benzylsulfonessigsäure und geringe Mengen zweier Verbindungen vom Schmelzpunkt 68—69° und 107° bis 108° (L., M., *B.* **56**, 1648). — $Cu(C_9H_9O_2S)_2$. Dunkelgrüne Tafeln (L., M.). — $Cu(C_9H_9O_2S)_2$

$+2H_2O$. Schwach blaugrüne Nadeln oder Stäbchen (aus Wasser) (L., M.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_9H_9O_2S)_2+2H_2O$. Perlmutterglänzende Tafeln (aus Wasser) (L., M.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 463). Kp_{13}: 156—157° (LESSER, MEHRLÄNDER, *B.* **56**, 1643).

Chlorid $C_9H_9OClS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von S-Benzyl-thioglykolsäure mit Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid (LESSER, MEHRLÄNDER, *B.* **56**, 1643). — Öl. Kp_{11}: 144—145°. — Färbt sich beim Aufbewahren dunkel. Liefert mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung 4-Oxo-isothiochroman.

O-Benzyl-N-benzylmercaptoacetyl-isoharnstoff $C_{17}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt das Disilbersalz des Pseudothio-hydantoins (Syst. Nr. 4298) mit überschüssigem Benzylchlorid und Alkohol im Rohr auf 90° (WUDICH, *M.* **44**, 89). — Krystalle. F: 183°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzylsulfonessigsäure, Carboxymethyl-benzylsulfon $C_9H_{10}O_4S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von S-Benzyl-thioglykolsäure mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur (LESSER, MEHRLÄNDER, *B.* **56**, 1647). — Tafeln (aus Benzol). F: 137—138°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol Reagiert stark sauer. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure ohne Veränderung; die Lösung wird beim Erwärmen unter Schwefeldioxyd-Entwicklung tiefgrün und gibt beim Eingießen in Wasser eine gelbgrün fluorescierende Lösung. — $Cu(C_9H_9O_4S)_2$. Tiefblau. — $Cu(C_9H_9O_4S)_2+2H_2O$. Schwach blaugrüne Nadeln oder Tafeln. Wird beim Trocknen bei 110° oder beim Erwärmen in Xylol wasserfrei. — $AgC_9H_9O_4S$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

Chlorid $C_9H_9O_3ClS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus Benzylsulfonessigsäure und Thionylchlorid (LESSER, MEHRLÄNDER, *B.* **56**, 1648). — Krystalle. F: ca. 95°.

Amid $C_9H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf Benzylsulfonessigsäurechlorid in Benzol (LESSER, MEHRLÄNDER, *B.* **56**, 1648). — Blättchen (aus Wasser). F: 177—178°.

Hydrazid $C_9H_{12}O_3N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Neben geringen Mengen des Hydrazinsalzes des 3.5-Dioxo-4-benzylsulfon-pyrazolidins beim Kochen von Benzylsulfon-malonsäurediäthylester mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol oder beim Verreiben des Esters mit Hydrazinhydrat (CURTIUS, JEREMIAS, *J. pr.* [2] **112**, 98, 113). — Blätter (aus absol. Alkohol). F: 148°. Schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin, leicht löslich in heißem Alkohol.

Azid $C_9H_9O_3N_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Bei tropfenweiser Zugabe von Natriumnitrit-Lösung zu einer Lösung von Benzylsulfon-essigsäurehydrazid in sehr verd. Salzsäure unter Kühlung (CURTIUS, JEREMIAS, *J. pr.* [2] **112**, 115). — Krystalle. Zersetzt sich bei 81° und verpufft in der Flamme ziemlich lebhaft. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol und Chloroform.

β-Benzylmercapto-crotonsäure $C_{11}H_{12}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende Form, β-Benzylmercapto-crotonsäure*** (H 463). Gibt bei aufeinanderfolgender Umsetzung mit Thionylchlorid und Methanol β-Benzylmercapto-crotonsäure-methylester (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 384).

Methylester $C_{12}H_{14}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch portionsweises Eintragen von β-Chlor-isocrotonsäuremethylester oder β-Chlor-crotonsäuremethylester in eine methylalkoholische Lösung von Natriumbenzylmercaptid (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 383). Bei der Umsetzung von β-Mercapto-crotonsäuremethylester mit Benzylchlorid in Natriummethylat-Lösung unter Kühlung (SCHEI., TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] **124**, 20). Durch Einw. von Thionylchlorid auf β-Benzylmercapto-isocrotonsäure oder β-Benzylmercapto-crotonsäure und nachfolgende Umsetzung mit Methanol in der Kälte (SCHEI., V.). — Blättchen (aus Äther oder Methanol). F: 73°; Kp_{12}: 185° (SCHEI., T., SCHU.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (SCHEI., V.). — Die Lösung in Schwefelkohlenstoff addiert Brom in der Kälte (SCHEI., V.). Wird durch Säuren und Alkalien unter Bildung von Benzylmercaptan leicht hydrolysiert (SCHEI., V.). — Natriumverbindung. *B.* Aus dem Ester und Natrium in siedendem Äther oder Benzol (SCHEI., V.). Zinnoberrot. Löst sich in heißem Benzol unter teilweiser Zersetzung. Färbt sich beim Kochen in Toluol schwarz.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Umsetzung von β-Chlor-crotonsäureäthylester mit Natriumbenzylmercaptid in Alkohol oder Äther (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 385). Durch Einw. von Benzylchlorid auf β-Mercapto-crotonsäureäthylester in Natriumäthylat-Lösung, neben β-Benzylmercapto-isocrotonsäureäthylester

(SCHEI., TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] **124**, 12). — Krystalle (aus Ligroin). F: 64,5° (SCHEI., V.). Kp_{12}: 193° (SCHEI., T., SCHU.). Löslich in organischen Lösungsmitteln (SCHEI., V.). — Wird durch Säuren und Alkalien unter Bildung von Benzylmercaptan zersetzt (SCHEI., V.). Addiert Brom in der Kälte (SCHEI., V.). — Natriumverbindung. Gelbrot. Kolloidal löslich in Benzol und Toluol (SCHEI., V.). — Kaliumverbindung. Gelb. Löslich in Äther mit dunkelroter Farbe (SCHEI., V.).

b) ***Niedrigerschmelzende Form, β-Benzylmercapto-isocrotonsäure*** (H 463). Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Methanol β-Benzylmercapto-crotonsäuremethylester (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 384).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben β-Benzylmercapto-crotonsäure-äthylester und anderen Produkten bei der Umsetzung von β-Chlor-isocrotonsäure-äthylester mit Natriumbenzylmercaptid in Äther oder Alkohol (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 384) und bei der Einw. von Benzylchlorid auf β-Mercapto-crotonsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung (SCHEI., TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] **124**, 12). — Gelbes, zähes Öl von widerlichem Geruch. In jedem Verhältnis mischbar mit Methanol, Alkohol, Äther, Benzin, Benzol, Toluol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (SCHEI., V.). Flüchtig mit Wasserdampf (SCHEI., V.). — Addiert Brom in der Kälte und spaltet einen Teil davon in der Wärme in Form von Bromwasserstoff wieder ab (SCHEI., V.). Wird von verd. Alkalien oder Säuren unter Bildung von Benzylmercaptan gespalten (SCHEI., V.). — Natriumverbindung. Gleicht völlig der Natriumverbindung des β-Benzylmercapto-crotonsäure-äthylesters (SCHEI., V.).

Benzylsulfon-malonsäure-diäthylester $C_{14}H_{18}O_6S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzylsulfonsäurechlorid und Natriummalonsäurediäthylester (CURTIUS, JEREMIAS, *J. pr.* [2] **112**, 98). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Malonsäurediäthylester und Benzylsulfonsäureazid mit 2n-Natronlauge auf dem Wasserbad, neben geringen Mengen 1-Benzylsulfonyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (C., J.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser, kaltem Alkohol und Petroläther. — Löst sich in Sodalösung und warmer Natronlauge. — Liefert beim Verreiben mit Hydrazinhydrat oder beim Kochen mit Hydrazinhydrat und absol. Alkohol Benzylsulfonessigsäurehydrazid (S. 436) und geringe Mengen des Hydrazinsalzes des 3.5-Dioxo-4-benzylsulfon-pyrazolidins (Syst. Nr. 3636). — $NaC_{14}H_{17}O_6S$. Blätter. F: 193°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch.

β-Benzylmercapto-α-amino-propionsäure, S-Benzyl-cystein $C_{10}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 465). Blättchen (aus Wasser) (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 676). — F: 215° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig und heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Essigester, Petroläther, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol und kaltem Wasser; löst sich leicht in Mineralsäuren und Alkalien. — Schicksal im tierischen Organismus: ROSE, SHI., SHE., *Am. J. Physiol.* **69**, 522; *C.* **1924** II, 1947.

β-Benzylmercapto-α-acetamino-propionsäure, S-Benzyl-N-acetyl-cystein $C_{12}H_{15}O_3NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus S-Benzyl-cystein und Acetylchlorid in Pyridin (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 681). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156—157°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in heißem Eisessig, Essigester und Aceton, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — Schicksal im tierischen Organismus: ROSE, SHI., SHE., *Am. J. Physiol.* **69**, 525; *C.* **1924** II, 1947.

[2-Nitro-phenyl]-benzyldisulfid $C_{13}H_{11}O_2NS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von benzylthioschwefelsaurem Natrium auf Natrium-[2-nitro-phenyl]-mercaptid in Wasser bei Zimmertemperatur (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2889). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 54°.

Dibenzyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 465; E I 229). *B.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit Natriumdisulfid in Alkohol (BERGMANN, HERVEY, *B.* **62**, 914). Bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf Natriumbenzylmercaptid in Tetrachlorkohlenstoff oder Äther (RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1311, 1312). Bei der Einw. von benzylthioschwefelsaurem oder trithionsaurem Natrium auf Natriumbenzylmercaptid in Wasser bei Zimmertemperatur (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2889, 2891). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Dibenzyldisulfoxyd (Syst. Nr. 1521) im Kohlendioxyd-Strom oder mit Acetanhydrid im Rohr auf 150° (SMYTHE, *Soc.* **121**, 1403). — Krystalle (aus Methanol). — F: 74° (B., H.). — Reagiert mit Natrium in Alkohol unter Bildung von Dibenzyl und Schwefelwasserstoff (MOSES, REID, *Am. Soc.* **48**, 776, 777). Gibt beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung Benzylmercaptan, Benzoesäure, Monothiobenzoesäure, Dithiobenzoesäure und etwas Benzaldehyd (FROMM, FORSTER, *A.* **394** [1912], 339). Zur Bildung von Benzaldehyddibenzyl-

mercaptal bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf Dibenzyldisulfid in Gegenwart von Benzylchlorid (PRICE, TWISS, *Soc.* **97** [1910], 1180) vgl. FR., FO., *A.* **394**, 340.

Dibenzyldisulfoxyd $C_{14}H_{14}O_2S_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO-)_2$ (H 466; E I 230). Vgl. Toluol-ω-thiosulfonsäure-S-benzylester $C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, Syst. Nr. 1521.

Dibenzyltetrasulfid $C_{14}H_{14}S_4 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2S_4$ (E I 230). *B.* Zur Bildung aus Benzylmercaptan und Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 (SMYTHE, FORSTER, *Soc.* **97** [1910], 1198) vgl. CHAKRAVARTI, *Soc.* **123**, 967. — Krystalle (aus Alkohol). F: 48—50°. Löslich in Aceton.

Dibenzylpentasulfid $C_{14}H_{14}S_5 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2S_5$. *B.* Bei mehrwöchigem Aufbewahren von Benzylchlorid mit Natriumtetrasulfid (THOMAS, RIDING, *Soc.* **125**, 2465) oder mit Kaliumpentasulfid in trocknem Äther (TH., R., *Soc.* **125**, 2217). — Blaßgelbes, schweres Öl. Erstarrt nicht bei —80°. Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Fast unlöslich in absol. Alkohol. — Wird durch siedendes Wasser nur langsam zersetzt. Gibt eine ölige Verbindung mit 3 Mol Piperidin (s. bei Piperidin; Syst. Nr. 3038). Löst sich in Natriumäthylat-Lösung mit tiefgelber, in Piperidin mit tiefroter Farbe; die Lösung in alkoh. Ammoniak ist farblos.

Thioschwefelsäure-S-benzylester, Benzylthioschwefelsäure $C_7H_8O_3S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot SO_2\cdot OH$ (H 439; E I 230). Das Natriumsalz liefert bei der Umsetzung mit Natriumbenzylmercaptid in Wasser bei Zimmertemperatur Dibenzyldisulfid (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2889). Das Natriumsalz gibt beim Aufbewahren mit Kaliumcyanid in Wasser Benzylrhodanid (S. 434).

4-Chlor-benzylmercaptan $C_7H_7ClS = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot SH$ (H 466). Absorptionsspektrum der Lösung in Petroläther: v. HALBAN, MACKERT, OTT, *Z. El. Ch.* **29**, 455. — Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf das Kaliumsalz in absol. Alkohol entsteht das Kaliumsalz des Trithiokohlensäure-mono-[4-chlor-benzylesters] (s. u.).

Trithiokohlensäure-mono-[4-chlor-benzylester], Mono-[4-chlor-benzyl]-trithiocarbonat $C_8H_7ClS_3 = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot S\cdot CS_2H$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Kalium-[4-chlor-benzylmercaptid] in absol. Alkohol (v. HALBAN, MACKERT, OTT, *Z. El. Ch.* **29**, 450). — Gelbe Nadeln. F: 26°. Löslichkeit in Methanol und Petroläther bei 0°: v. H., M., O. Absorptionsspektrum der Lösungen der Säure in Petroläther und Alkohol und des Kaliumsalzes in Wasser: v. H., M., O. — Ist bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes stundenlang haltbar; bei längerem Aufbewahren erfolgt Zerfall unter Bildung von Schwefelkohlenstoff. Zerfallsgeschwindigkeit in Petroläther, Benzol, Nitromethan und Methanol zwischen 10° und 60°: v. H., M., O. Geschwindigkeit der Umsetzung mit Diazoessigester in verschiedenen Lösungsmitteln: v. H., M., O. — Kaliumsalz. Gelbe Prismen. Löslich in wasserfreiem Aceton.

β-[4-Chlor-benzylmercapto]-α-amino-propionsäure, S-[4-Chlor-benzyl]-cystein $C_{10}H_{12}O_2NClS = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cystein und 4-Chlor-benzylchlorid in Natronlauge (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 682). — F: 219—220°. Leicht löslich in Eisessig und heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Essigester, Petroläther, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol und kaltem Wasser; löst sich leicht in Mineralsäuren und Alkalien. — Schicksal im tierischen Organismus: ROSE, SHI., SHE., *Am. J. Physiol.* **69**, 525; *C.* **1924** II, 1947.

Trithiokohlensäure-mono-[4-brom-benzylester], Mono-[4-brom-benzyl]-trithiocarbonat $C_8H_7BrS_3 = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot S\cdot CS_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Kalium-[4-brom-benzylmercaptid] in absol. Alkohol (v. HALBAN, MACKERT, OTT, *Z. El. Ch.* **29**, 451). — F: 37—38°. Einfluß auf die Zersetzung von Diazoessigester in verschiedenen Lösungsmitteln: v. H., M., O.

Methyl-[2-nitro-benzyl]-sulfon $C_8H_9O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-[3-nitro-benzyl]-sulfon und Methyl-[4-nitro-benzyl]-sulfon bei allmählichem Eintragen von Methylbenzylsulfon in Salpetersäure (D: 1,494) bei —10° bis —5° (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 820). — Nicht rein erhalten. Nadeln aus (Essigester + Alkohol). F: 85—87°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 2-Nitro-benzoesäure.

Phenyl-[2-nitro-benzyl]-sulfon $C_{13}H_{11}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzylchlorid mit benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 139). — Nadeln (aus Eisessig). F: 113°. Unlöslich in 15%iger Natronlauge.

[4-Chlor-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-sulfon $C_{13}H_{10}O_4NClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 4-chlor-benzolsulfinsaurem Natrium mit 2-Nitro-benzylchlorid

in Alkohol (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 146). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 137°. Unlöslich in Alkalilauge.

[4-Brom-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-sulfon $C_{13}H_{10}O_4NBrS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erhitzen von 4-brom-benzolsulfinsaurem Natrium mit 2-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 146). — Tafeln (aus Alkohol oder Chloroform). F: 137°. Unlöslich in Alkalilauge.

[4-Jod-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-sulfon $C_{13}H_{10}O_4NIS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4I$. *B.* Beim Erhitzen von 4-jod-benzolsulfinsaurem Natrium mit 2-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 150). — Blättchen (aus Alkohol). F: 129°.

[3-Nitro-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-sulfon $C_{13}H_{10}O_6N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Neben [3-Nitro-phenyl]-[3-nitro-benzyl]-sulfon und [3-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-sulfon beim Eintragen von [3-Nitro-phenyl]-benzyl-sulfon in Salpetersäure (D: 1,5) bei —5° bis 0° (CHATTERJEE, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2782). Beim Erhitzen von 3-nitro-benzolsulfinsaurem Natrium mit 2-Nitro-benzylchlorid und Alkohol im Rohr auf 100° (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 155). — Bräunliche Krystalle (aus Alkohol), blaßgelbe Tafeln (aus Aceton). F: 184° (T., N.), 192—193° (CH., R.). Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (CH., R.); unlöslich in Alkalilauge (T., N.). — Die Lösung in Aceton oder Aceton + Alkohol gibt mit starker Alkalilauge sofort eine intensiv violette Färbung; die auf Zugabe von fester Kalilauge zu der Lösung in Aceton auftretende Färbung verschwindet beim Verdünnen mit Wasser (CH., R.).

p-Tolyl-[2-nitro-benzyl]-sulfon $C_{14}H_{13}O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit 2-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 151). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Unlöslich in Alkalilauge.

Thiocyansäure-[2-nitro-benzylester], 2-Nitro-benzylrhodanid $C_8H_6O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$ (H 468). *B.* Bei der Umsetzung des Natriumsalzes der [2-Nitro-benzyl]-thioschwefelsäure (s. o.) mit Kaliumcyanid in Wasser (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2890). — F: 71°.

Dithiocarbazinsäure-[2-nitro-benzylester] $C_8H_9O_2N_3S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dithiocarbazinsaurem Kalium und 2-Nitro-benzylchlorid bei Zimmertemperatur (BOSE, *J. indian. chem. Soc.* **3**, 151; *C.* **1926** II, 1651). — Hellgelbe Tafeln (aus Benzol). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, heißem Benzol und Alkalien, fast unlöslich in Ligroin.

Thioschwefelsäure-S-[2-nitro-benzylester], [2-Nitro-benzyl]-thioschwefelsäure $C_7H_7O_5NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3H$ (H 449; E I 231). Das Natriumsalz liefert bei der Umsetzung mit Kaliumcyanid in Wasser 2-Nitro-benzylrhodanid (s. u.) (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2890).

Methyl-[3-nitro-benzyl]-sulfon $C_8H_9O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-[2-nitro-benzyl]-sulfon und Methyl-[4-nitro-benzyl]-sulfon bei allmählichem Eintragen von Methylbenzylsulfon in Salpetersäure (D: 1,494) bei —10° bis —5° (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 820). — Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 105—106°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 3-Nitro-benzoesäure.

Phenyl-[3-nitro-benzyl]-sulfon $C_{13}H_{11}O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzylchlorid mit benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 138). — Nadeln (aus Chloroform oder Eisessig). F: 163°. Unlöslich in 15%iger Natronlauge.

[4-Chlor-phenyl]-[3-nitro-benzyl]-sulfon $C_{13}H_{10}O_4NClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 4-chlor-benzolsulfinsaurem Natrium mit 3-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 146). — Blättchen (aus Alkohol). F: 179°. Unlöslich in Alkalilauge.

[4-Brom-phenyl]-[3-nitro-benzyl]-sulfon $C_{13}H_{10}O_4NBrS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erhitzen von 4-brom-benzolsulfinsaurem Natrium mit 3-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 146). — Tafeln (aus Alkohol oder Chloroform). F: 182°. Unlöslich in Alkalilauge.

[4-Jod-phenyl]-[3-nitro-benzyl]-sulfon $C_{13}H_{10}O_4NIS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4I$. *B.* Beim Erhitzen von 4-jod-benzolsulfinsaurem Natrium mit 3-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 150). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218°. Unlöslich in Wasser, Äther und 15%iger Natronlauge.

[3-Nitro-phenyl]-[3-nitro-benzyl]-sulfon $C_{13}H_{10}O_6N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Entsteht neben [3-Nitro-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-sulfon und [3-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-sulfon beim Eintragen von [3-Nitro-phenyl]-benzyl-sulfon in Salpetersäure

(D: 1,5) bei —5° bis 0° (CHATTERJEE, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2782). Beim Erhitzen von 3-nitro-benzolsulfinsaurem Natrium mit 3-Nitro-benzylchlorid und Alkohol im Rohr auf 100° (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 155). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (T., N.), 194—195° (CH., R.). Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (CH., R.), unlöslich in Alkalilauge (T., N.). — Die Lösung in Aceton gibt beim Versetzen mit Natriumäthylat allmählich eine braunrote, beim Versetzen mit festem Kaliumhydroxyd und nachfolgenden Verdünnen mit Wasser eine braungelbe Färbung (CH., R.).

p-Tolyl-[3-nitro-benzyl]-sulfon $C_{14}H_{13}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit 3-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 151). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. Unlöslich in Alkalilauge.

4-Nitro-benzylmercaptan $C_7H_7O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SH$ (H 469). *B.* Beim Kochen von Thiocarbamidsäure-S-[4-nitro-benzyl]-ester mit 20%iger Salzsäure (POGGI, *R. A. L.* [6] **2**, 424; BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1670). Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Thiocarbamidsäure-S-[4-nitro-benzyl]-ester mit Zinkacetat und Zersetzen des entstandenen Zinkmercaptids mit konz. Salzsäure (WATERS, Dissert. [München 1905], zit. von HOFFMAN, REID, *Am. Soc.* **45**, 1833). — Blättchen (aus Petroläther oder Alkohol). F: 52° (H., R.), 55° (P.), 58° (HORN, *Am. Soc.* **43**, 2607, 2610). Sehr leicht löslich in Äther, sehr schwer in Wasser (H.), ziemlich leicht in Alkohol (P.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (P.). — Oxydiert sich langsam an der Luft zu 4.4'-Dinitro-dibenzyldisulfid (P.). Die alkoh. Lösung gibt mit alkoh. Kalilauge eine hellgelbe Färbung, die später in Ziegelrot übergeht (P.).

Methyl-[4-nitro-benzyl]-sulfon $C_8H_9O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-[2-nitro-benzyl]-sulfon und Methyl-[3-nitro-benzyl]-sulfon bei allmählichem Eintragen von Methylbenzylsulfon in Salpetersäure (D: 1,494) bei —10° bis —5° (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 820). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167—168°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 4-Nitro-benzoesäure.

[β-Chlor-äthyl]-[4-nitro-benzyl]-sulfid $C_9H_{10}O_2NClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid oder besser von Thionylchlorid auf [β-Oxy-äthyl]-[4-nitro-benzyl]-sulfid in Dimethylanilin, anfangs unter Kühlung, später auf dem Wasserbad (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1671, 1672). — Nadeln (aus Petroläther oder Methanol). F: 46—47°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig. — Reaktion mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge: B., B., *Soc.* **1927**, 1681. Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid in Aceton bei 55°: B., B., *Soc.* **1927**, 1684.

Isopropyl-[4-nitro-benzyl]-sulfid $C_{10}H_{13}O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylhalogenid und Natriumisopropylmercaptid in Alkohol (BIRCH, NORRIS, *Soc.* **127**, 904). — Gelbliche Prismen (aus verd. Methanol). F: 34°.

Butyl-[4-nitro-benzyl]-sulfid $C_{11}H_{15}O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Bei der Umsetzung von 4-Nitro-benzylbromid mit Natriumbutylmercaptid in Alkohol bei 60° (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2406). — Öl von eigenartigem Geruch. Zersetzt sich bei der Destillation unter 5 mm Druck. D_{25}^{25}: 1,1462.

Butyl-[4-nitro-benzyl]-sulfon $C_{11}H_{15}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Butyl-[4-nitro-benzyl]-sulfid mit Chromsäure in Essigsäure (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2407). — Plättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 139,5°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Wird durch heiße 20%ige Natronlauge unter Bildung einer roten Lösung und einer gelben Verbindung vom Schmelzpunkt 195° zersetzt.

Isoamyl-[4-nitro-benzyl]-sulfid $C_{12}H_{17}O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei der Umsetzung von 4-Nitro-benzylbromid mit Natriumisoamylmercaptid in Alkohol bei 60° (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2407). — Öl von eigenartigem Geruch. Zersetzt sich bei der Destillation unter 5 mm Druck. D_{25}^{25}: 1,1513.

Isoamyl-[4-nitro-benzyl]-sulfon $C_{12}H_{17}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Kochen von Isoamyl-[4-nitro-benzyl]-sulfid mit Chromsäure in Essigsäure (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2408). — Plättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 117°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Phenyl-[4-nitro-benzyl]-sulfid $C_{13}H_{11}O_2NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Umsetzung von 4-Nitro-benzylbromid mit Natriumphenylmercaptid in Alkohol bei 60° (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2407). — Plättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 79°.

[4-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-sulfid $C_{13}H_{10}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei der Umsetzung von 4-Nitro-benzylbromid mit dem Natriumsalz des 4-Nitro-thiophenols in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2408). — Blaßgelbe Plättchen (aus Eisessig). F: 108°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Phenyl-[4-nitro-benzyl]-sulfon, Phenylsulfon-[4-nitro-phenyl]-methan $C_{13}H_{11}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-[4-nitro-benzyl]-sulfid mit Chromsäure in Essigsäure (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2408). Aus 4-Nitro-benzylchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 139). — Krystalle (aus Alkohol, Chloroform oder Eisessig). F: 207° (T., N.), 209,5° (W., R.). Sehr schwer löslich in Wasser (W., R.), unlöslich in Natronlauge (T., N.).

[4-Chlor-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-sulfon, [4-Chlor-phenylsulfon]-[4-nitro-phenyl]-methan $C_{13}H_{10}O_4NClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 4-chlor-benzolsulfinsaurem Natrium mit 4-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 145). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Unlöslich in Wasser, Äther und 15%iger Natronlauge.

[4-Brom-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-sulfon, [4-Brom-phenylsulfon]-[4-nitro-phenyl]-methan $C_{13}H_{10}O_4NBrS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erhitzen von 4-brom-benzolsulfinsaurem Natrium mit 4-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 146). — Mikrokrystallines Pulver (aus Alkohol). F: 195°. Unlöslich in Alkalilauge.

[4-Jod-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-sulfon, [4-Jod-phenylsulfon]-[4-nitro-phenyl]-methan $C_{13}H_{10}O_4NIS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4I$. *B.* Beim Erhitzen von 4-jod-benzolsulfinsaurem Natrium mit 4-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 150). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 223,5°. Unlöslich in Natronlauge.

[3-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-sulfon, [3-Nitro-phenylsulfon]-[4-nitro-phenyl]-methan $C_{13}H_{10}O_6N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Neben [3-Nitro-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-sulfon und [3-Nitro-phenyl]-[3-nitro-benzyl]-sulfon beim Eintragen von [3-Nitro-phenyl]-benzyl-sulfon in Salpetersäure (D: 1,5) bei —5° bis 0° (CHATTERJEE, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2782). Beim Erhitzen von 3-nitro-benzolsulfinsaurem Natrium mit 4-Nitro-benzylchlorid und Alkohol im Rohr auf 100° (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 155). — Bräunliche Tafeln (aus Alkohol), F: 192° (T., N.); blaßgelbe Nadeln (aus Aceton), F: 180° bis 181° (CH., R.). Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (CH., R.); unlöslich in Alkalilauge (T., N.). — Die Lösung in Alkohol färbt sich auf Zusatz von 10%iger Natronlauge karminrot; die bei Zugabe von festem Kaliumhydroxyd zu der Lösung in Aceton auftretende Färbung verschwindet beim Verdünnen mit Wasser (CH., R.).

[4-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-sulfon, [4-Nitro-phenylsulfon]-[4-nitro-phenyl]-methan $C_{13}H_{10}O_6N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von [4-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-sulfid mit Chromsäure in Essigsäure (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2411). — Plättchen. F: 195°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedender 80%iger Essigsäure. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure [4-Amino-phenyl]-[4-amino-benzyl]-sulfon; bei der Reduktion mit Eisenpulver und Essigsäure entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 215° (Zers.).

p-Tolyl-[4-nitro-benzyl]-sulfon $C_{14}H_{13}O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit 4-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 151). — Gelbliche Nadeln. F: 182°. Unlöslich in Alkalilauge.

4.4'-Dinitro-dibenzylsulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2S$ (H 469; E I 231). *B.* Neben 4.4'-Dinitro-dibenzyldisulfid beim Behandeln von 4-Nitro-benzylchlorid mit Natriumhydrosulfid in Alkohol (HORN, *Am. Soc.* **43**, 2610). Bei der Umsetzung von 4-Nitro-benzylbromid mit Natriumäthylmercaptid in Alkohol bei 60° (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2406). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 159° (W, R.), 158—159° (H.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (W., R.).

4.4'-Dinitro-dibenzylsulfon $C_{14}H_{12}O_6N_2S = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Dinitro-dibenzylsulfid mit Chromsäure in Essigsäure (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2411). — Nadeln. F: 260°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedender 80%iger Essigsäure.

[β-Oxy-äthyl]-[4-nitro-benzyl]-sulfid, Monothioäthylenglykol-S-[4-nitro-benzyläther] $C_9H_{11}O_3NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-benzylmercaptan mit β-Chlor-äthylalkohol in Natronlauge auf 50° (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1670). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 37,5°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid oder besser mit Thionylchlorid in Dimethylanilin anfangs unter Kühlung, später auf dem Wasserbad [β-Chlor-äthyl]-[4-nitro-benzyl]-sulfid.

Thiocarbamidsäure-S-[4-nitro-benzylester] $C_8H_8O_3N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 4-Nitro-benzylrhodanid (s. u.) in kaltem Alkohol mit Chlorwasserstoff und Aufbewahren des Reaktionsgemisches in der Kälte (WATERS,

Dissert. [München 1905], zit. bei HOFFMAN, REID, *Am. Soc.* **45**, 1833) oder beim Aufbewahren von 4-Nitro-benzylrhodanid in konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (POGGI, *R. A. L.* [6] **2**, 424; BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1670). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140° bis 141° (P.), 146° (B., B.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol (P.). — Liefert bei längerem Kochen mit 20%iger Salzsäure (P.; B., B.) sowie beim Erhitzen der alkoh. Lösung mit Zinkacetat und nachfolgenden Zersetzen des entstandenen Mercaptids mit konz. Salzsäure 4-Nitro-benzylmercaptan (H., R.).

Thiocyansäure-[4-nitro-benzylester], 4-Nitro-benzylrhodanid $C_8H_6O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$ (H 469; E I 231). *B.* Bei der Umsetzung des Natriumsalzes der [4-Nitro-benzyl]-thioschwefelsäure (s. u.) mit Kaliumcyanid in Wasser (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2890). — Prismen (aus Alkohol). F: 79° (F., SM.), 84° (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1670), 85—86° (POGGI, *R. A. L.* [6] **2**, 424 Anm. 3). — Liefert beim Sättigen der alkoh. Lösung mit Chlorwasserstoff und nachfolgendem Aufbewahren (WATERS, zit. bei HOFFMAN, REID, *Am. Soc.* **45**, 1833) oder beim Aufbewahren in konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (BE., BE.; P.) Thiocarbamidsäure-S-[4-nitro-benzylester].

4.4'-Dinitro-dibenzyldisulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S-]_2$ (H 469; E I 232). *B.* Neben 4.4'-Dinitro-dibenzylsulfid beim Behandeln von 4-Nitro-benzylchlorid mit Natriumhydrosulfid in Alkohol (HORN, *Am. Soc.* **43**, 2610). Aus 4-Nitro-benzylmercaptan bei der Oxydation mit Luft (POGGI, *R. A. L.* [6] **2**, 424) oder mit Jod, Permanganat oder Luft in Gegenwart von Ammoniak (H.). Neben 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid bei der Umsetzung des Natriumsalzes der [4-Nitro-benzyl]-thioschwefelsäure (s. u.) mit Natrium-[2-nitro-phenylmercaptid] in Wasser bei Zimmertemperatur (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2889). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (H.). — Zersetzt sich bei der Einw. von Natrium in Äther unter Abspaltung von Ammoniak (MOSES, REID, *Am. Soc.* **48**, 776).

Thioschwefelsäure-S-[4-nitro-benzylester], [4-Nitro-benzyl]-thioschwefelsäure $C_7H_7O_5NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3H$ (H 452). Das Natriumsalz liefert bei der Umsetzung mit Natrium-[2-nitro-phenylmercaptid] in Wasser 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid, 4.4'-Dinitro-dibenzyldisulfid und Natriumsulfit (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2889). Das Natriumsalz liefert beim Behandeln mit Kaliumcyanid in Wasser 4-Nitro-benzylrhodanid.

Derivate des Selenanalogen des Benzylalkohols.

Dibenzylselenid-dichlorid $C_{14}H_{14}Cl_2Se = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2SeCl_2$ (E I 232). *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Benzylseleninsäure (Syst. Nr. 1591a) in Äther unter Kühlung (LESSER, WEISS, *B.* **57**, 1081). — Nadeln. F: 134—135° (korr.). — Wird durch Phosphoroxychlorid zersetzt. Bei der Einw. von Anilin, Ammoniak oder Natriumsulfid entsteht Dibenzyldiselenid (s. u.).

Dibenzyldiselenid $C_{14}H_{14}Se_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot Se \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 470; E I 233). *B.* Aus Dibenzylseleniddichlorid (s. o.) beim Behandeln mit Ammoniak, Anilin oder Natriumsulfid (LESSER, WEISS, *B.* **57**, 1082). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90—91°. — Liefert beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,4) unter Kühlung Benzylseleninsäure (Syst. Nr. 1591a).

[HILLGER]

3. Oxy-Verbindungen $C_8H_{10}O$.

1. ***2-Oxy-1-äthyl-benzol, 2-Äthyl-phenol*** $C_8H_{10}O = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 470; E I 234). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Phenol mit überschüssigem Alkohol in Gegenwart von Aluminiumoxyd unter ca. 200 Atm. Druck auf 440° (IPATJEW, ORLOW, RASUWAJEW, *Bl.* [4] **37**, 1577). — Leicht löslich in 25%iger und 33%iger, sehr schwer in 50%iger Natronlauge (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1044). Extrahierbarkeit aus alkal. Lösungen durch Äther bei ca. 15°: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347. — Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in 1n-Schwefelsäure an einer Bleidioxyd-Anode bei 20—30° neben harzartigen Kondensationsprodukten wenig 2-Äthyl-benzochinon-(1.4) (ONO, *Helv.* **10**, 50). Bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in essigsaurer Lösung bildet sich ein Gemisch von cis- und trans-1-Äthyl-cyclohexanol-(2) (V., MITCHOVITCH, *Bl.* [4] **45**, 963).

2-Äthyl-phenoxyessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2-Äthyl-phenol und Chloressigsäure mit gepulvertem Natriumhydroxyd (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045) oder mit 25%iger Natronlauge (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 140, 153). — Nadeln. F: 140—141° (ST., H.; B.). — Das Natriumsalz ist sehr schwer löslich (B.).

5-Chlor-2-oxy-1-äthyl-benzol, 4-Chlor-2-äthyl-phenol C_8H_9OCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-2-oxy-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1275). — Kp_{12}: 118—119°.

C_2H_5 · OH · Cl

Acetat $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_2H_5 \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2-äthyl-phenol und Acetylchlorid (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1275). — Öl. Kp_{12}: 132°. — Gibt beim Erhitzen mit 2 Tln. Aluminiumchlorid auf 120° 5-Chlor-2-oxy-3-äthyl-acetophenon.

5-Brom-2-methoxy-1-[β-brom-äthyl]-benzol, 5-Brom-2-methoxy-β-phenäthylbromid $C_9H_{10}OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Methoxy-β-phenäthylalkohol mit Phosphorpentabromid in Benzol unter Eiskühlung (SHOESMITH, CONNOR, *Soc.* **1927**, 2233). — Nadeln (aus Alkohol). F: 55°. Kp_{12}: 160—165°. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger alkoholischer Kalilauge und Kochen des Reaktionsprodukts mit Kaliumdichromat in 20%iger Schwefelsäure 5-Brom-2-methoxy-benzoesäure.

$CH_2 \cdot CH_2Br$ · $O \cdot CH_3$ · Br

5-Nitro-2-methoxy-1-[α.β.β.β-tetrachlor-äthyl]-benzol $C_9H_7O_3NCl_4$, s. nebenstehende Formel. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Bei der Kondensation von 4-Nitro-anisol mit Chloralhydrat in mit Chlorwasserstoff gesättigter konzentrierter Schwefelsäure (CHATTAWAY, CALVET, *Soc.* **1928**, 2917). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 131° bis 132°. Leicht löslich in siedendem Aceton, Benzol und Alkohol, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in siedendem Aceton 5-Nitro-2-methoxy-benzoesäure. Bei kurzem Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge entsteht α.β.β-Trichlor-5-nitro-2-methoxy-styrol.

$CHCl \cdot CCl_3$ · $O \cdot CH_3$ · O_2N

2-Mercapto-1-äthyl-benzol, 2-Äthyl-thiophenol $C_8H_{10}S = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Aus Thionaphthen beim Kochen mit Natrium in Alkohol (FRICKE, SPILKER, *B.* **58**, 24) oder bei der Druckhydrierung (F., SP., *B.* **58**, 1592, 1596). Bei der Hydrierung von 2.3-Dihydro-thionaphthen (F., SP., *B.* **58**, 1590). Aus 1-Äthyl-benzol-sulfochlorid-(2) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (F., SP., *B.* **58**, 1591; **59**, 349). — Öl. Kp_{768}: 210,1—210,9°; D_4^{20}: 1,0349; n_D^{20}: 1,5700 (F., SP., *B.* **58**, 1590; **59**, 349). Löslich in Äther (F., SP., *B.* **58**, 25). Mit Wasserdampf flüchtig (F., SP., *B.* **58**, 25). — Wird durch Chlorierung in Eisessig-Lösung wieder in 1-Äthyl-benzol-sulfochlorid-(2) übergeführt (F., SP., *B.* **58**, 1591; **59**, 349). — $Hg(C_8H_9S)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (F., SP., *B.* **58**, 25). — $Pb(C_8H_9S)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 147,5° (F., SP., *B.* **58**, 25).

2-Methylmercapto-1-äthyl-benzol, Methyl-[2-äthyl-phenyl]-sulfid $C_9H_{12}S = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Äthyl-thiophenol beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge (FRICKE, SPILKER, *B.* **58**, 25). — Öl. Kp_{773}: 228,2—228,6°; D_4^{20}: 1,0253; n_D^{20}: 1,5708 (F., SP., *B.* **58**, 1590; **59**, 349).

2. ***3-Oxy-1-äthyl-benzol, 3-Äthyl-phenol*** $C_8H_{10}O = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 471). Leicht löslich in 25%iger und 33%iger, sehr schwer in 50%iger Natronlauge (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1044). — Das Phenylurethan schmilzt bei 138,8° (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 151).

3-Äthyl-phenoxyessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Äthyl-phenol und Chloressigsäure mit gepulvertem Natriumhydroxyd (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045) oder mit 25%iger Natronlauge (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 140, 154). — Blättchen. F: 75—75,5° (ST., H.), 76° (B.). — Das Natriumsalz ist sehr schwer löslich (B.).

6-Brom-3-methoxy-1-[β-brom-äthyl]-benzol, 6-Brom-3-methoxy-β-phenäthylbromid $C_9H_{10}OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Methoxy-β-phenäthylalkohol mit überschüssigem Phosphorpentabromid in der Kälte (SHOESMITH, CONNOR, *Soc.* **1927**, 2234). — Öl. Kp_{12}: 163—165°. — Gibt bei der Oxydation 6-Brom-3-methoxy-benzoesäure.

$CH_2 \cdot CH_2Br$ · Br · $O \cdot CH_3$

3. ***4-Oxy-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-phenol*** $C_8H_{10}O = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 472; E I 234). *V.* Im Bibergeil (Castoreum) (WALBAUM, ROSENTHAL, *J. pr.* [2] **117**, 229; PFAU, *Perfum. essent. Oil Rec.* **18**, 206; *C.* **1927** II, 2122). Über Vorkommen im Braunkohlen-Generatorteer vgl. STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 157. — *B.* In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von Äthylbenzol in Aceton und 2n-Schwefelsäure an einer Bleidioxyd-Anode unter Kühlung mit Wasser (ONO, *Helv.* **10**, 47). Aus α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan beim Behandeln mit Wasserstoff in Gegenwart eines wismuthaltigen Nickelkatalysators unter Druck bei ca. 160° (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D.R.P. 479352; *C.* **1931** I, 1829; *Frdl.* **16**, 2884). — Leicht löslich in 25%iger und 33%iger, sehr schwer in 50%iger

Natronlauge (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1044). Extrahierbarkeit aus alkal. Lösungen durch Äther bei ca. 15°: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347. — Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in 1n-Schwefelsäure an einer Bleidioxyd-Anode bei 20—30° 6.6′(oder 5.5′)-Dioxy-3.3′(oder 2.2′)-diäthyl-diphenyl, wenig p-Chinon, Essigsäure und viel harzartige Produkte (ONO). — Desinfizierende Wirkung: TILLEY, SCHAFFER, *J. Bacteriol.* **12**, 307; *C.* **1927** II, 958. — Das Phenylurethan schmilzt bei 120° (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 151; VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] **45**, 963).

4-Methoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[4-äthyl-phenyl]-äther, 4-Äthyl-anisol $C_9H_{12}O = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 472; E I 234). *B.* Bei der Einw. von 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid auf Diäthylsulfat in Äther (GILMAN, HOYLE, *Am. Soc.* **44**, 2623, 2625; vgl. GULLAND, VIRDEN, *Soc.* **1928**, 929). Durch Hydrierung von 4-Methoxy-acetophenon in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Aceton bei ca. 18° (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 300). — Kp_{754}: 193—194°; Kp_{21}: 88,5—91° (ST., GR.). — Liefert beim Behandeln mit Zinkcyanid und Chlorwasserstoff in Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 50° 6-Methoxy-3-äthyl-benzaldehyd (GU., V.).

4-Acetoxy-1-äthyl-benzol, [4-Äthyl-phenyl]-acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 472; E I 234). Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid 6-Oxy-3-äthyl-acetophenon (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 274).

4-Äthyl-phenoxyessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 4-Äthyl-phenol und Chloressigsäure mit gepulvertem Natriumhydroxyd (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045) oder mit 25%iger Natronlauge (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 140, 154). — Nadeln. F: 96—97° (ST., H.), 96° (B.). — Natriumsalz. Sehr schwer löslich (B.). — Bariumsalz. Blättchen (aus Wasser) (ST., H.).

4-Oxy-1-[β-brom-äthyl]-benzol, 4-Oxy-β-phenäthylbromid, 4-[β-Brom-äthyl]-phenol $C_8H_9OBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-[4-methoxy-β-phenäthyl]-äther mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (SPÄTH, SOBEL, *M.* **41**, 86). — Nadeln (aus Ligroin). F: 89—91°. Leicht löslich in Kalilauge. — Liefert mit wasserfreiem Dimethylamin im Rohr bei Zimmertemperatur Hordenin. — Riecht schwach anisartig. Ruft Ekzeme hervor.

4-Methoxy-1-[β-brom-äthyl]-benzol, 4-Methoxy-β-phenäthylbromid, 4-[β-Brom-äthyl]-anisol $C_9H_{11}OBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Phosphorpentabromid auf 1 Mol 4-Methoxy-β-phenäthylalkohol (SHOESMITH, CONNOR, *Soc.* **1927**, 2234). — Öl. Kp_{11}: 130—131°.

3-Brom-4-methoxy-1-[β-brom-äthyl]-benzol, 3-Brom-4-methoxy-β-phenäthylbromid $C_9H_{10}OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Methoxy-β-phenäthylalkohol mit überschüssigem Phosphorpentabromid in der Kälte (SHOESMITH, CONNOR, *Soc.* **1927**, 2234). — Öl. Kp_{19}: 187—188°. — Gibt bei der Oxydation 3-Brom-4-methoxy-benzoesäure.

$CH_2\cdot CH_2Br$ / Br / $O\cdot CH_3$

4-Methoxy-1-[α.α.β.β-tetrabrom-äthyl]-benzol, 4-[α.α.β.β-Tetrabrom-äthyl]-anisol $C_9H_8OBr_4 = CHBr_2\cdot CBr_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 4-Methoxy-phenylacetylen (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] **8**, 211; *C.* **1926** I, 72). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 85—86° (korr.).

4-Methoxy-1-[α.β-dibrom-β-nitro-äthyl]-benzol, β-Nitro-4-methoxy-styroldibromid $C_9H_9O_3NBr_2 = O_2N\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Pyridindibromid-hydrobromid $C_5H_5N + HBr + 2Br + 2H_2O$ auf β-Nitro-4-methoxy-styrol in Eisessig unter Kühlung (ROSENMUND, KUHNHENN, *B.* **56**, 1265). — Erstarrt im Exsiccator. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumacetat in alkoh. Lösung β-Brom-β-nitro-4-methoxy-styrol.

4. ***[α-Oxy-äthyl]-benzol, Methylphenylcarbinol, α-Phenyl-äthylalkohol, α-Phenäthylalkohol, 1-Phenyl-äthanol-(1)*** $C_8H_{10}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Zur Konfiguration der opt-akt. Formen vgl. FREUDENBERG, *Sber. Heidelb. Akad.* **1931**, Nr. 9, S. 3; F., TODD, SEIDLER, *A.* **501** [1933], 208.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-Methylphenylcarbinol*** $C_8H_{10}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (E I 235). *B.* Aus dl-Methylphenylcarbinol über den sauren Phthalsäureester und dessen Brucinsalz (OTT, *B.* **61**, 2139; vgl. HOUSSA, KENYON, *Soc.* **1930**, 2261, 2262). Stark racemisiertes d-Methylphenylcarbinol entsteht beim Kochen von Methylphenylcarbinol-d-glucuronsäure mit 2%iger Schwefelsäure (THIERFELDER, DAIBER, *H.* **130**, 385). — $[\alpha]_{578}^{15}$: +45,0° (unverdünnt) (WARD, *Soc.* **1927**, 452).

b) ***Linksdrehende Form, l-Methylphenylcarbinol*** $C_8H_{10}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (E I 235). *B.* Aus dl-Methylphenylcarbinol über den sauren Phthalsäureester und dessen

Brucinsalz (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 357; OTT, *B.* **61**, 2139). Schwach linksdrehendes Methylphenylcarbinol bildet sich beim Erhitzen von dl-Methylphenylcarbinol in Gegenwart von [d-Campher]-β-sulfonsäure unter 20 mm Druck auf 100° (WUYTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 39; *C.* **1921** I, 619). — $Kp_{ca.\,15}$: 104—105° (L., M.). $[\alpha]_D^{20}$: —54,9° [Äther(?); c = 9] (L., M.).

Linksdrehender Di-α-phenäthyläther $C_{16}H_{18}O = [C_6H_5\cdot CH(CH_3)]_2O$. *B.* Schwach linksdrehender Di-α-phenäthyläther entsteht: Aus dl-Methylphenylcarbinol beim Erhitzen in Gegenwart von [d-Campher]-β-sulfonsäure unter 20 mm Druck auf 100° (WUYTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 32, 39; *C.* **1921** I, 618; vgl. DESCAMPS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 139; *C.* **1924** II, 1342). Aus l-Methylphenylcarbinol beim Kochen mit 0,5 n-Salzsäure (KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1930**, 1681, 1684). — Kp_{17}: 156,5° (W.); Kp_{15}: 154—155° (K., PH.). D_4^{15}: 1,0058 (W.).

c) ***Opt.-akt. Methylphenylcarbinol-Derivat von ungewisser sterischer Zugehörigkeit.***

Linksdrehendes α-Phenyl-äthylmercaptan, linksdrehendes α-Phenäthylmercaptan $C_8H_{10}S = C_6H_5\cdot CH(SH)\cdot CH_3$. *B.* Aus rechtsdrehendem [α-Chlor-äthyl]-benzol beim Kochen mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 377). — $Kp_{ca.\,15}$: 95°. $[\alpha]_D^{20}$: —8,1° (Äther; c = 6). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Aceton inakt. α-Phenäthylsulfonsäure.

d) ***Inaktive Form, dl-Methylphenylcarbinol*** $C_8H_{10}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (H 475; E I 236). *B.* Zur Bildung bei der elektrolytischen Oxydation von Äthylbenzol (LAW, PERKIN, *Chem. N.* **92** [1905], 67) vgl. ONO, *Helv.* **10**, 47. Entsteht aus inakt. [α-Chloräthyl]-benzol beim Erwärmen mit Wasser auf 50° oder beim Behandeln mit verd. Alkohol oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge (WARD, *Soc.* **1927**, 454, 455). Beim Kochen von [α-Brom-äthyl]-benzol mit ca. 0,4 n-wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ASHWORTH, BURKHARDT, *Soc.* **1928**, 1798). Bei der Hydrierung von Acetophenon in Gegenwart von Nickel unter Druck bei 160° (v. BRAUN, KOCHENDÖRFER, *B.* **56**, 2174), in Gegenwart von feinverteiltem Kupfer unter 66 Atm. Anfangsdruck bei 140° (KUBOTA, HAYASHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 15, 68; *C.* **1926** I, 2911; II, 200) oder in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Aceton bei 15° (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 298). Bei der Reduktion von Acetophenon oder von ω-Brom-acetophenon mit Magnesium in Methanol (ZECHMEISTER, ROM, *A.* **468**, 124). Beim Kochen von Acetophenon mit alkoh. Kalilauge im Stickstoff-Strom (WIELAND, SCHÖPF, HERMSEN, *A.* **444**, 55). Zur Bildung beim Leiten von Sauerstoff durch eine äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid bzw. -jodid (WUYTS, *C. r.* **148**, 930) vgl. GILMAN, WOOD, *Am. Soc.* **48**, 807, 810; MEISENHEIMER, SCHLICHENMAIER, *B.* **61**, 2034, 2041. — Darstellung aus Benzaldehyd und Methylmagnesiumjodid: WARD, *Soc.* **1927**, 452; aus Acetaldehyd und Phenylmagnesiumbromid: CONANT, BLATT, *Am. Soc.* **50**, 554; vgl. a. PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] **27**, 859; WUYTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 32; *C.* **1921** I, 618; ASHWORTH, BURKHARDT, *Soc.* **1928**, 1798.

Krystalle. F: 20° (WUYTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 32; *C.* **1921** I, 618). Kp_{760}: 204° (korr.) (ZECHMEISTER, ROM, *A.* **468**, 124); Kp_{28}: 110—111° (CONANT, BLATT, *Am. Soc.* **50**, 554); Kp_{20}: 101—102° (WARD, *Soc.* **1927**, 452); Kp_{15}: 95,5—96° (WUYTS); Kp_{12}: 93° (WIELAND, SCHÖPF, HERMSEN, *A.* **444**, 55), 94—95° (NORRIS, CORTESE, *Am. Soc.* **49**, 2645); Kp_7: 85—86° (STEPHENS, *Am. Soc.* **50**, 189). D_4^{15}: 1,0176 (WUYTS); D_4^{25}: 1,0119 (NO., COR.). Viscosität bei 25°: 0,0849 g/cmsec (LEVENE, ROTHEN, *J. biol. Chem.* **81**, 364). n_D^{25}: 1,5244 (NO., COR.). Elektrische Leitfähigkeit: R. MÜLLER, GRIENGL, MOLLANG, *M.* **47**, 88. Löst sich bei 20° in Wasser zu 1,5% (HJORT, KAUFMANN, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **15** [1920], 130), bei 15° in 19 Vol. 30%igem Alkohol (PRINS, *R.* **42**, 26). Ist flüchtig mit Aceton-Dampf (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 299). Elektrische Leitfähigkeit von Silbernitrat in Methylphenylcarbinol bei 25°: MÜLLER, GRIENGL, MOLLANG, *M.* **47**, 99.

Liefert beim Leiten über Kupfer bei 330° Styrol, Äthylbenzol und Acetophenon in je nach der Herstellung des Katalysators wechselnden Mengen (HARA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 413; *C.* **1926** II, 2658). Beim Erhitzen in Gegenwart von [d-Campher]-β-sulfonsäure unter 20 mm Druck auf 100—108° entstehen schwach linksdrehendes Methylphenylcarbinol, schwach linksdrehender Di-α-phenäthyläther und Styrol (WUYTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 32; *C.* **1921** I, 618). Einfluß von Temperatur und Lösungsmittel (Benzol und Schwefelkohlenstoff) auf die Bildung von Styrol und Di-α-phenäthyläther aus Methylphenylcarbinol in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure oder [d-Campher]-β-sulfonsäure: DESCAMPS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 140, 143; *C.* **1924** II, 1342. Di-α-phenäthyläther und Styrol entstehen auch beim Erhitzen mit ca. 0,5 n-Salzsäure auf 100° (WARD, *Soc.* **1927**, 455). Bei der Oxydation mit trocknem Sauerstoff bei 122—124° bilden sich Acetophenon und eine unter 7 mm Druck bei 132—136° siedende Flüssigkeit (STEPHENS, *Am. Soc.* **50**, 189). Geschwindigkeit der Umwandlung in [α-Chlor-äthyl]-benzol durch wäßrig-alkoholische Salzsäure bei 28,5°:

WARD. Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromwasserstoff bei 79,7°: LEVENE, ROTHEN, *J. biol. Chem.* **81**, 361. Zerfällt beim Erhitzen mit ca. 2 Vol.-% 64%iger Schwefelsäure auf 110° in Styrol (bzw. polymere Styrole) und Wasser (SENDERENS, *C. r.* **182**, 613). Bei mehrstündigem Aufbewahren von Methylphenylcarbinol mit $^1/_3$ seines Volumens 64%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur erhält man Di-α-phenäthyläther und andere nicht näher beschriebene Produkte (SE.). Zersetzt sich teilweise bei der Destillation über Kaliumhydroxyd; Styrol tritt hierbei nicht auf (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 71 Anm. 21). Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat $C_2H_5 \cdot O \cdot MgI$ in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 744. Kondensiert sich mit Phenol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Petroläther unterhalb 40° zu 1-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-äthan (HUSTON, LEWIS, GROTEMUT, *Am. Soc.* **49**, 1367). Geschwindigkeit der Umsetzung mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther bei 25°: NORRIS, CORTESE, *Am. Soc.* **49**, 2648; No., *Ph. Ch.* **130**, 668.

Methylphenylcarbinol wird vom Kaninchen nach subcutaner Injektion teils als gepaarte Glucuronsäure ausgeschieden, teils in Hippursäure und Mandelsäure umgewandelt (THIERFELDER, KLENK, *H.* **141**, 15). Physiologische Wirkung: HJORT, KAUFMANN, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **15** [1920], 130. Hemmende Wirkung auf das Wachstum von Bac. tuberculosis: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 131; *C.* **1925** I, 2699.

Das Phenylurethan schmilzt bei 91—92° (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 299), bei 92° (KUBOTA, HAYASHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1** [1926], 68), bei 94° (ONO, *Helv.* **10**, 48).

[α-Methoxy-äthyl]-benzol, Methyl-α-phenäthyl-äther $C_9H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht wahrscheinlich bei der elektrolytischen Reduktion eines Gemisches von Benzaldehyd, Methyljodid und Kaliumjodid an Platinelektroden (NELSON, COLLINS, *Am. Soc.* **46**, 2256, 2266). — Flüssigkeit von angenehmem, charakteristischem Geruch. — Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure entsteht Acetophenon.

[α-Äthoxy-äthyl]-benzol, Äthyl-α-phenäthyl-äther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 475; E I 236). *B.* Bei der Hydrierung von α-Äthoxy-styrol in Alkohol bei Gegenwart von Palladiumschwarz (WIELAND, GARBSCH, *B.* **59**, 2491). Beim Behandeln von inakt. [α-Chlor-äthyl]-benzol mit verd. Alkohol oder wäßrig-alkoh. Natronlauge (WARD, *Soc.* **1927**, 453, 454). — Kp_{20}: 76° (WARD); Kp_{12}: 69° (WIE., G.).

Di-α-phenäthyläther $C_{16}H_{18}O = [C_6H_5 \cdot CH(CH_3)]_2O$ (H 475). *B.* Beim Kochen von inakt. [α-Chlor-äthyl]-benzol mit Wasser (WARD, *Soc.* **1927**, 454). Aus dl-Methylphenylcarbinol beim Erhitzen mit ca. 0,5 n-Salzsäure auf 100° (WARD), beim Behandeln mit $^1/_3$ seines Volumens 64%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (SENDERENS, *C. r.* **182**, 614) oder beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure unter 20 mm Druck auf 82,6° (DESCAMPS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 141; *C.* **1924** II, 1342). — Kp: 280—282° (S.); Kp_{31}: 175—177°; Kp_{23}: 167—168° (W.). — Liefert beim Erhitzen mit ca. 0,5 n-Salzsäure auf 100° etwas Methylphenylcarbinol und wenig Styrol (W.).

α-Phenäthylacetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 476; E I 236). *B.* Durch Umsetzung von Benzaldehyd mit Methylmagnesiumbromid und nachfolgende Acetylierung (OLSSON, *Ph. Ch.* **133**, 234). — Kp: 215°. D_4^{19}(Vak.): 1,0441. n_D^{19}: 1,5003. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Natronlauge bei 20°: O.

Carbamidsäure-α-phenäthylester, α-Phenäthylcarbamat, Methylphenylcarbinolurethan $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. F: 78° (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] **27**, 860).

Methyl-[2-chlor-phenyl]-carbinol, 2-Chlor-α-phenäthylalkohol $C_8H_9OCl = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid auf 2-Chlor-benzaldehyd in absol. Äther unter Kühlung (v. AUWERS, LECHNER, BUNDESMANN, *B.* **58**, 49). — Zähe Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{12}: 115—116°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 2-Chlor-acetophenon.

Chlormethyl-phenyl-carbinol, β-Chlor-α-phenyl-äthylalkohol $C_8H_9OCl = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ (E I 236). *B.* Bei der Einw. von Chlorharnstoff auf Styrol in essigsaurer Lösung (DETOEUF, *Bl.* [4] **31**, 176). — Kp_{17}: 128°. D^0: 1,225. n_D^{17}: 1,5541. — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure in Eisessig ω-Chlor-acetophenon. Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht Phenyläthylenoxyd.

Methyl-[2.4-dichlor-phenyl]-carbinol, 2.4-Dichlor-α-phenäthylalkohol $C_8H_8OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von 2.4-Dichlor-phenylmagnesiumjodid mit Acetaldehyd in Äther (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1164). — Blaßgelbe Flüssigkeit. Kp_{20}: 154° bis 155°; Kp_{20}: 145°. — Gibt beim Einleiten von Bromwasserstoff 2.4-Dichlor-1-[α-brom-äthyl]-benzol.

(Formel: Benzolring mit $CH(OH) \cdot CH_3$, Cl in 2- und 4-Stellung)

Dichlormethyl-phenyl-carbinol, β.β-**Dichlor-α-phenyl-äthylalkohol** $C_8H_8OCl_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine schwach angesäuerte wäßrige Lösung von Natriumcinnamat in der Kälte (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* **121**, 2597, 2600). — Prismen (aus Petroläther). F: 56°. Leicht löslich in Petroläther. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert beim Erhitzen mit ammoniakalischem Silberoxyd in Alkohol Benzaldehyd und Benzoesäure. Geht beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure in ein amorphes, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt über. — Der Dampf riecht stechend und reizt die Nasenschleimhaut.

Trichlormethyl-phenyl-carbinol, β.β.β-**Trichlor-α-phenyl-äthylalkohol** $C_8H_7OCl_3$ = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ (H 476; E I 237). *B.* Zur Bildung aus Benzaldehyd und Chloroform in Gegenwart von Kaliumhydroxyd (H 476) vgl. HOWARD, *Am. Soc.* **47**, 455. Beim Kochen von ω.ω.ω-Trichlor-acetophenon mit geschmolzenem Aluminiumäthylat in absol. Alkohol unter Durchleiten von Wasserstoff oder Stickstoff (MEERWEIN, SCHMIDT, *A.* **444**, 234). — n_D^{25}: 1,5672 (Ho.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (Ho.). — Bleibt beim Erhitzen mit Bleiacetat in essigsaurer Lösung unverändert (HÉBERT, *Bl.* [4] **27**, 50). Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung in der Kälte inakt. O-Äthyl-mandelsäure (Hé.). — Physiologisches Verhalten: QUIGLEY, HIRSCHFELDER, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **24** [1925], 413, 415, 416; vgl. J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 180.

[β.β.β-**Trichlor-α-phenyl-äthyl]-carbamat** $C_9H_8O_2NCl_3$ = $C_6H_5 \cdot CH(CCl_3) \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Phosgen in Toluol auf das Natriumsalz des Trichlormethyl-phenyl-carbinols unter Kühlung und Behandlung des Reaktionsgemisches mit wäßr. Ammoniak (YODER, *Am. Soc.* **45**, 478). — Nadeln (aus Benzol). F: 127°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

Methyl-[4-brom-phenyl]-carbinol, 4-Brom-α-phenäthylalkohol C_8H_9OBr = $C_6H_4Br \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von 4-Brom-phenylmagnesiumbromid mit Acetaldehyd oder von 4-Brom-benzaldehyd mit Methylmagnesiumjodid in Äther (QUELET, *Bl.* [4] **45**, 86; vgl. a. ZIEGLER, TIEMANN, *B.* **55**, 3414). — Lauchartig riechendes, glycerinartiges Öl von zunächst süßem, dann brennendem Geschmack (Z., T.). Kp_{15}: 133—134° (Z., T.); Kp_{12}: 130° (QU.). $D_4^{15,2}$: 1,4690 (Z., T.); D_4^{19}: 1,464 (QU.). $n_\alpha^{15,2}$: 1,5671; $n_D^{15,2}$: 1,5719; $n_\beta^{15,2}$: 1,5862; $n_\gamma^{15,2}$: 1,5965 (Z., T.); n_D^{19}: 1,574 (QU.). — Liefert beim Erhitzen mit geschmolzenem Natriumdisulfat auf 150° 4-Brom-styrol (Z., T.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 103° bis 104° (QU.).

Brommethyl-phenyl-carbinol, β-**Brom-α-phenyl-äthylalkohol** C_8H_9OBr = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$. *B.* Bei der Einw. von verd. Brom-Kaliumbromid-Lösung auf Styrol bei ca. 90° (READ, REID, *Soc.* **1928**, 1488). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_2: 109—110°; zersetzt sich bei der Destillation unter 10 mm Druck. D_4^{20}: 1,4994. n_D^{17}: 1,5800. Fast unlöslich in Wasser. — Gibt beim Schütteln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak Aminomethyl-phenyl-carbinol.

Trichlormethyl-[4-brom-phenyl]-carbinol, β.β.β-**Trichlor-α-[4-brom-phenyl]-äthylalkohol** $C_8H_6OCl_3Br$ = $C_6H_4Br \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloral und 4-Brom-phenyl-magnesiumbromid in Äther (HÉBERT, *Bl.* [4] **27**, 47, 53). — Blaßgelbe viscose Flüssigkeit. Kp_{18}: 183—187°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther. — Liefert bei der Einw. von verd. Alkalien 50% 4-Brom-benzaldehyd und 30% inakt. 4-Brom-mandelsäure.

Acetat $C_{10}H_8O_2Cl_3Br$ = $C_6H_4Br \cdot CH(CCl_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 145° bis 147° (HÉBERT, *Bl.* [4] **27**, 53).

Nitromethyl-phenyl-carbinol, β-**Nitro-α-phenyl-äthylalkohol** $C_8H_9O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$ (H 477; E I 237). *B.* Entsteht wahrscheinlich neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Nitromethan-natrium auf Benzil in Alkohol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit verd. Mineralsäure (KASIWAGI, *C. r.* **184**, 36; *Bl. chem. Soc. Japan* **2**. 204). — Kp_4: 140—150°. — Zerfällt beim Erhitzen auf 150° in β-Nitro-styrol und Wasser.

[β-**Nitro-α-methoxy-äthyl]-benzol** $C_9H_{11}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NO_2$ (H 477; E I 237). Scheidet beim Aufbewahren Krystalle vom Schmelzpunkt 149—150° ab (MANNICH, WALTHER, *Ar.* **1927**, 10).

Chlormethyl-[2-nitro-phenyl]-carbinol, β-**Chlor-α-[2-nitro-phenyl]-äthylalkohol, [2-Nitro-phenyl]-äthylenchlorhydrin** $C_8H_8O_3NCl$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus [2-Nitro-phenyl]-äthylenoxyd und Chlorwasserstoff in siedendem Pyridin (ARNDT, EISTERT, PARTALE, *B.* **61**, 1111). — Tafeln (aus Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 60—61°. Kp_{17}: 170° (Zers.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in heißem Wasser und heißem Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. —

Wird von kalter Chromschwefelsäure zu ω-Chlor-2-nitro-acetophenon oxydiert. Gibt bei der Einw. von kalter 2n-Natronlauge [2-Nitro-phenyl]-äthylenoxyd.

Acetat $C_{10}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [2-Nitro-phenyl]-äthylenoxyd und Acetylchlorid in siedendem Pyridin (ARNDT, EISTERT, PARTALE, *B.* **61**, 1112). — Krystalle (aus Methanol). F: 69—70°. Kp_{18}: 192—194°; Kp_{15}: 186—188° (geringe Zersetzung). — Wird von kalter konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen.

$1^2.1^2$-Dibrom-3.1^2-dinitro-1^1-methoxy-1-äthyl-benzol, 3-Nitro-1-[β.β-dibrom-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzol $C_9H_8O_5N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CBr_2 \cdot NO_2$ (H 478). *B.* Beim Behandeln einer mit etwas methylalkoholischer Kalilauge versetzten Lösung von 3.3′.α-Trinitro-chalkon in Methanol mit Bromwasser (VAN DER LEE, *R.* **47**, 928). — F: 145°.

$1^2.1^2$-Dibrom-3.1^2-dinitro-1^1-äthoxy-1-äthyl-benzol, 3-Nitro-1-[β.β-dibrom-β-nitro-α-äthoxy-äthyl]-benzol $C_{10}H_{10}O_5N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CBr_2 \cdot NO_2$ (H 478). *B.* Man behandelt 2-Nitro-3-äthoxy-1-oxo-1.3-bis-[3-nitro-phenyl]-propan nacheinander mit 25%iger Kalilauge und Bromwasser (VAN DER LEE, *R.* **47**, 930). — F: 97°.

$1^2.1^2$-Dibrom-4.1^2-dinitro-1^1-methoxy-1-äthyl-benzol, 4-Nitro-1-[β.β-dibrom-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzol $C_9H_8O_5N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CBr_2 \cdot NO_2$ (H 478). *B.* Man läßt nacheinander 25%ige Kalilauge und Bromwasser auf 2-Nitro-3-methoxy-1-oxo-1-[3-nitro-phenyl]-3-[4-nitro-phenyl]-propan einwirken (VAN DER LEE, *R.* **47**, 932). — Krystalle (aus Benzol). F: 159—160°.

α-Phenyl-äthylmercaptan, α-Phenäthylmercaptan $C_8H_{10}S = C_6H_5 \cdot CH(SH) \cdot CH_3$ (H 478). Kp: 199—200°; Kp_{14}: 83—84° (SABETAY, Priv.-Mitt.).

Phenyl-α-phenäthyl-sulfid, Phenyl-[α-methyl-benzyl]-sulfid $C_{14}H_{14}S = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Natriumthiophenolat mit [α-Brom-äthyl]-benzol in Alkohol (ASHWORTH, BURKHARDT, *Soc.* **1928**, 1799). Aus Acetophenon und Thiophenol beim Behandeln mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* **63**, 2418, 2420). Durch Reduktion von Phenyl-phenacyl-sulfid mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. BR., W.; vgl. A., BU., *Soc.* **1928**, 1797). — Öl von charakteristischem Geruch (v. BR., W.). Kp_{15}: 163—164° (A., BU.), 167—170° (v. BR., W.). n_D: 1,6042 (A., BU.).

Phenyl-α-phenäthyl-sulfon, Phenyl-[α-methyl-benzyl]-sulfon $C_{14}H_{14}O_2S = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (H 478). *B.* Bei der Oxydation von Phenyl-α-phenäthyl-sulfid mit Permanganat in Wasser + Tetrachlorkohlenstoff (v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* **63**, 2421; vgl. ASHWORTH, BURKHARDT, *Soc.* **1928**, 1797). — F: 114° (v. BR., W.).

5. ***[β-Oxy-äthyl]-benzol, Benzylcarbinol, β-Phenyl-äthylalkohol, β-Phenäthylalkohol, 1-Phenyl-äthanol-(2)*** $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 478; E I 237). *V.* Im äther. Öl der deutschen Gartennelke (Dianthus caryophyllus L.) (TREFF, WITTRISCH, *J. pr.* [2] **122**, 335). In veresterter Form im Orangenpreßsaft (HALL, WILSON, *Am. Soc.* **47**, 2582). Zum Vorkommen im Orangenblütenöl (Neroliöl) vgl. a. GIUFFRÈ, *Riv. ital. Essenze Prof.* **9**, 287; *C.* **1927** II, 2722. — *B.* In geringer Menge beim Leiten von Äthylenoxyd und Chlorwasserstoff in eine Mischung von Benzol und Aluminiumchlorid unter Kühlung (SCHAARSCHMIDT, HERMANN, SZEMZÖ, *B.* **58**, 1916). Neben β-Phenäthylsulfonsäure bei längerem Kochen von [β-Chlor-äthyl]-benzol mit gesättigter Na_2SO_3-Lösung (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1159, 1161). Aus Phenylacetaldehyd bei der Druckhydrierung in Gegenwart von Nickel bei 125° (v. BRAUN, KOCHENDÖRFER, *B.* **56**, 2176) oder beim Leiten eines Gemisches mit Alkohol über einen Ceroxyd-Asbest-Katalysator bei 330° (MILLIGAN, REID, *Am. Soc.* **44**, 204). Beim Erwärmen von β-Phenäthylamin-carbonat mit Natriumnitrit in essigsaurer oder ameisensaurer Lösung auf 80—90° (I. G. Farbenind., D.R.P. **504861**; *C.* **1930** II, 2053; *Frdl.* **16**, 426). — Darstellung aus Phenylessigsäureäthylester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in Toluol: LEONARD, *Am. Soc.* **47**, 1778; mit Natrium in Isoamylalkohol (technische Darstellung): J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 240, 242; vgl. a. LEWINSOHN, *Perfum. essent. Oil Rec.* **14** [1923], 336.

Kp_{760}: 219,4° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 288; *R.* **47**, 17), 219,7° bis 219,8° (korr.) (NORRIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **47**, 842); Kp_{10}: 99—100° (STREET, ADKINS, *Am. Soc.* **50**, 164). D_4^{20}: 1,0110 (POUND, *J. phys. Chem.* **30**, 793). Viscosität bei 20°: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 12. Doppelbrechung der rotierenden Flüssigkeit: VO., WA. Löst sich in Wasser zu ca. 2% (HJORT, EAGAN, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **14**, 212; *C.* **1920** I, 511); löst sich bei 15° in 12 Vol. 30%igem und in 1,5 Vol. 50%igem Alkohol (PRINS, *R.* **42**, 26); Löslichkeit in Petroläther (Kp: 42—62° und Kp: 80—100°): PR. Obere kritische Lösungstemperatur des Systems mit Glycerin: 59° (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1491).

Einfluß auf den Erstarrungspunkt eines Gemisches aus gleichen Gewichtsprozenten Alkohol und Benzol: WRIGHT, *Soc.* **127**, 2337. Azeotrope Gemische, die β-Phenäthylalkohol enthalten, s. in der untenstehenden Tabelle. Einfluß auf den Dampfdruck von wäßr. Äthylalkohol:

β-Phenäthylalkohol enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} 0	Gew.-% β-Phen-äthyl-alkohol	Komponente	Kp_{760} 0	Gew.-% β-Phen-äthyl-alkohol
1.4-Dibrom-benzol [6]) .	215,0	32,5	α-Terpineol [2]) . . .	ca. 216,6	33
Nitrobenzol [3])	210,6	8	4-Chlor-phenol [6]) . .	227,7	47,5
2-Nitro-toluol [4]) . . .	217,6	57	Äthylenglykol [2]) . .	194,4	31
4-Nitro-toluol [4]) . . .	219,1	94	Acetamid [1])	214,05	65
Naphthalin [1])	214,2	44	Propionamid [2]) . . .	217,8	69
1.3.5-Triäthyl-benzol [5])	212,5	—	Methylsalicylat [3]) .	218,0	57
Menthol [2])	215,15	30	Diäthylanilin [3]) . .	213,95	42

[1]) LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 173, 174. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I, 288, 290. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I, 290; vgl. L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 63 Anm. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 16, 18. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 57. — [6]) L., *R.* **47**, 17, 18.

WRIGHT, *Soc.* **123**, 2496. Grenzflächenspannung gegen Wasser und Natriumchlorid-Lösung bei 30°: POUND, *J. phys. Chem.* **30**, 793, 795. Elektrische und magnetische Doppelbrechung von Krystallpulver- und Metallpulver-Suspensionen in β-Phenäthylalkohol: PROCOPIU, *C. r.* **172**, 1173; **173**, 353; **174**, 1171; *Ann. Physique* [10] **1**, 235, 257.

Zersetzt sich beim Erhitzen in der Bombe auf 425° unter Bildung von Wasserstoff, Methan, Toluol, Methanol, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser (HERNDON, REID, *Am. Soc.* **50**, 3067, 3072). Beim Leiten von β-Phenäthylalkohol und Sauerstoff über Silberasbest bei 300—320° und 25 mm Druck (MOUREU, MIGNONAC, *Bl.* [4] **29**, 100) oder von β-Phenäthylalkohol und Luft über Zinkoxyd bei 430—440° unter vermindertem Druck (OTTENSOOSER, *Bl.* [4] **41**, 324) bildet sich Phenylacetaldehyd. Gibt beim Kochen mit Natriumdisulfat (SENDERENS, *C. r.* **188**, 1074) oder beim Erhitzen mit wenig 64%iger Schwefelsäure auf 150° bis 160° (SE., *C. r.* **182**, 612) Di-β-phenäthyläther. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160° entstehen außer Di-β-phenäthyläther größere Mengen höherkondensierte Kohlenwasserstoffe (SE., *C. r.* **182**, 613). Liefert bei der Destillation mit 1—1,5 Mol gepulvertem Kaliumhydroxyd im Kupferkolben fast quantitativ Styrol (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 72; SAB., MINTSOU, *Bl.* [4] **45**, 844). Beim Behandeln mit Natrium in Benzol und nachfolgenden Kochen mit 2-Chlor-1-nitro-benzol bilden sich 2-Chlor-anilin und α-[2-Chlor-anilino]-phenylessigsäure (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2738). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit 2-Azido-p-xylol in Xylol auf 120° entstehen 1-[2.5-Dimethyl-phenyl]-4-phenyl-1.2.3-triazol und p-Xylidin (BERTHO, HÖLDER, *J. pr.* [2] **119**, 185). Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Acetalbildung mit Acetaldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: ADKINS, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1370; STREET, ADKINS, *Am. Soc.* **50**, 165. Liefert mit Benzophenon bei 2-monatiger Bestrahlung mit Sonnenlicht Phenylacetaldehyd und Benzpinakon (COHEN, *R.* **39**, 250). Geschwindigkeit der Umsetzung mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther bei 25°: NORRIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **47**, 845; NO., *Ph. Ch.* **130**, 668.

Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 228; vgl. ferner HJORT, EAGAN, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **14**, 213; *C.* **1920** I, 511; FROMHERZ, *Ar. Pth.* **93**, 53; *C.* **1922** II, 573. Hemmende Wirkung auf das Wachstum von Bac. tuberculosis: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 131; *C.* **1925** I, 2699. Keimtötende Wirkung: PENFOLD, GRANT, *Perfum. essent. Oil Rec.* **17**, 253; *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **59**, 350; *C.* **1926** II, 2458; **1927** II, 754.

Nachweis im Gemisch mit anderen Alkoholen oder in äther. Ölen durch Destillation mit Kaliumhydroxyd und Identifizierung des entstandenen Styrols: SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 73; *C.* **1929** II, 1981.

Derivate des β-Phenäthylalkohols.

Methyl-β-phenäthyl-äther $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (H 479; E I 238). *B.* Beim Leiten von Phenylacetaldehyd-dimethylacetal und Wasserstoff über fein verteiltes Nickel bei 180° (SIGMUND, MARCHART, *M.* **48**, 278).

Äthyl-β-phenäthyl-äther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzylmagnesiumchlorid und Chlormethyl-äthyl-äther in Äther (RANEDO, *An. Soc. españ.* **16** [1918], 352). — Kp: 193—196°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Benzoesäure. Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid entsteht [β-Chlor-äthyl]-benzol.

Propyl-β-phenäthyl-äther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Leiten von Phenylacetaldehyd-dipropylacetal und Wasserstoff über fein verteiltes Nickel bei 180° (SIGMUND, MARCHART, *M.* **48**, 285). — Kp: 225—227° (korr.).

Phenyl-β-phenäthyl-äther $C_{14}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 479). *B.* Beim Behandeln von [β-Chlor-äthyl]-benzol mit Kaliumphenolat in Alkohol (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2035). Beim Erhitzen von [β-Brom-äthyl]-benzol mit Phenol und Kaliumhydroxyd in Gegenwart von Kupferpulver auf ca. 160° (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1345). — Kp_{22}: 180° (SCHO.); Kp_{14}: 162—163° (SA., SCHV.). D^{16}: 1,054 (SA., SCHV.); D_4^{20}: 1,0501 (SCHO.). n_D^{16}: 1,5706 (SA., SCHV.). — Liefert bei längerem Erhitzen mit Natrium im Rohr auf 100° Phenol und wenig Äthylbenzol (SCHO.).

[2-Nitro-phenyl]-β-phenäthyl-äther $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei längerem Kochen von [β-Chlor-äthyl]-benzol mit 2-Nitro-phenol-kalium in verd. Alkohol (SIEGLITZ, KOCH, *B.* **58**, 80). — Blaßgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 38—39°.

Di-β-phenäthyläther $C_{16}H_{18}O = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2O$ (E I 238). *B.* Aus β-Phenäthylalkohol beim Erhitzen mit Natriumdisulfat auf 160—170° (SENDERENS, *C. r.* **188**, 1074) oder mit wenig 64%iger Schwefelsäure auf 150—160° (S., *C. r.* **182**, 612). — Kp: 317—320° (geringe Zersetzung) (S., *C. r.* **182**, 613). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oberhalb 170° unter Bildung von höher kondensierten Kohlenwasserstoffen (S., *C. r.* **182**, 613).

Formaldehyd-methyl-β-phenäthyl-acetal, Methoxymethyl-β-phenäthyl-äther, Methyl-β-phenäthyl-formal $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Chlormethyl-β-phenäthyl-äther und Natriummethylat in Benzol (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1342). — Kp_{12}: 102—103°. D^{19}: 1,002. n_D^{19}: 1,4951. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Formaldehyd-äthyl-β-phenäthyl-acetal, Äthoxymethyl-β-phenäthyl-äther, Äthyl-β-phenäthyl-formal $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Neben Phenyl-β-phenäthyl-formal beim Behandeln von Chlormethyl-β-phenäthyl-äther mit Natriumphenolat in Alkohol unter Kühlung (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1343). — Kp_{14}: 113° bis 113,5°. D^{21}: 0,9757. n_D^{21}: 1,4846.

Formaldehyd-isobutyl-β-phenäthyl-acetal, Isobutyl-β-phenäthyl-formal $C_{13}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{14}: 131—132°; D^{21}: 0,9504; n_D^{21}: 1,4793 (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1343).

Formaldehyd-linalyl-β-phenäthyl-acetal, Linalyl-β-phenäthyl-formal $C_{19}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_3)(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Chlormethyl-β-phenäthyl-äther und der Natriumverbindung des Linalools in Äther (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1344). — Kp_{15}: 198—199°. n_D^{15}: 1,5120. — Besitzt angenehmen Geruch.

Formaldehyd-phenyl-β-phenäthyl-acetal, Phenoxymethyl-β-phenäthyl-äther, Phenyl-β-phenäthyl-formal $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Neben Äthyl-β-phenäthyl-formal beim Behandeln von Chlormethyl-β-phenäthyl-äther mit Natriumphenolat in Alkohol unter Kühlung (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1343). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{14}: 181—182°. D^{16}: 1,074. n_D^{16}: 1,5501.

Formaldehyd-o-tolyl-β-phenäthyl-acetal, o-Tolyl-β-phenäthyl-formal $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Chlormethyl-β-phenäthyl-äther und o-Kresol-natrium in Alkohol unter Kühlung (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1344). — Kp_{14}: 190°. D^{21}: 1,061. n_D^{21}: 1,5472.

Formaldehyd-benzyl-β-phenäthyl-acetal, Benzyl-β-phenäthyl-formal $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Chlormethyl-β-phenäthyl-äther und Benzylalkohol auf 160° (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1344). — Kp_{14}: 192—194°. D^{20}: 1,012. n_D^{20}: 1,5436.

Acetoxymethyl-β-phenäthyl-äther, β-Phenäthyl-acetyl-formal $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Chlormethyl-β-phenäthyl-äther mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1343). — Kp_{13}: 136—137°. n_D^{20}: 1,4950.

Chlormethyl-β-phenäthyl-äther $C_9H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Sättigen einer Suspension von Paraformaldehyd in β-Phenäthylalkohol mit Chlorwasserstoff unter Kühlung (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1342). — Kp_{16}: 119—121,5°. n_D^{16}: 1,5237,

Acetaldehyd-di-β-phenäthylacetal $C_{18}H_{22}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)_2CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldehyd und β-Phenäthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff; Geschwindigkeit und Gleichgewicht dieser Reaktion bei 25°: ADKINS, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1370; STREET, ADKINS, *Am. Soc.* **50**, 165. — Kp_{15}: 201° (ST., AD.).

β-Phenäthoxyaceton $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Phenäthoxyacetonitril und Methylmagnesiumjodid in Äther (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 537). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch und bitter-brennendem Geschmack. Kp_5: 120°. D^{23}: 1,028. n_D^{23}: 1,5035. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung in der Wärme.

β-Phenäthylacetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 479; E I 238). *B.* Beim Behandeln von β-Phenäthylalkohol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (TRONOW, SSIBGATULLIN, *B.* **62**, 2852). — Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,5) bei —15° und Verseifen der entstandenen Acetate mit methylalkoholischer Salzsäure 4-Nitro-β-phenäthylalkohol und geringere Mengen 2-Nitro-β-phenäthylalkohol (FERBER, *B.* **62**, 185, 189; SABETAY, TCHANG MINTSOU, *Bl.* [4] **45**, 845, 846). Geschwindigkeit der Verseifung durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 18—21°: T., Ss.

β-Phenäthyl-chloracetat $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von β-Phenäthylalkohol mit Chloracetylchlorid in Benzol (WEIL, *Roczniki Farm.* **2**, 11; *C.* **1924** II, 208). — Kp: 265°; Kp_{125}: 206°; Kp_{93}: 196°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich oberhalb 270°.

β-Phenäthylbutyrat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ [1]). Kp_{19}: 136—137° (BURGER, *Riechstoffind.* **3**, 17; *C.* **1928** I, 2466). D^{15}: 1,0000 (KJELSBERG, MÜLLER, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **14**, 235; *Riechstoffind.* **3**, 120; *C.* **1928** II, 338, 1317); D^{17}: 0,906 (B., *Riechstoffind.* **3**, 17; *C.* **1928** I, 2466). n_D^{20}: 1,4897 (K., M.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,5 n-alkoh. Kalilauge: K., M. — Geruchseigenschaften und Verwendung in der Riechstoffindustrie: B., *Riechstoffind.* **3**, 18, 132; *C.* **1926** II, 2124; **1928** I, 2466; K., M.; M., *Parfümeur Augsb.* **2**, 43; *C.* **1928** I, 3005.

β-Phenäthylisobutyrat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ [1]). Kp_{15}: 122—124°; D^{19}: 0,995 (BURGER, *Riechstoffind.* **3**, 17; *C.* **1928** I, 2466). D^{15}: 0,9950; n_D^{20}: 1,4871 (KJELSBERG, MÜLLER, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **14**, 235; *Riechstoffind.* **3**, 120; *C.* **1928** II, 338, 1317). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,5 n-alkoh. Kalilauge: K., M. — Geruchseigenschaften und Verwendung in der Riechstoffindustrie: B., *Riechstoffind.* **1926**, 132; **1928**, 18; *C.* **1926** II, 2124; **1928** I, 2466; K., M.; M., *Parfümeur Augsb.* **2**, 43; *C.* **1928** I, 3005.

β-Phenäthyl-n-valerianat $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$ [1]). Kp_{10}: 132° bis 134° (PENFOLD, GRANT, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **58** [1924], 123). D_{15}^{15}: 0,9832 (P., G.); D^{15}: 0,9823 (RECLAIRE, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **10**, 190; *C.* **1924** II, 2616). n_D^{20}: 1,4854 (P., G.), 1,4855 (R.). — Keimtötende Wirkung: P., G.

β-Phenäthylisovalerianat $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ [1]). D^{15}: 0,9845; n_D^{20}: 1,4855; löslich in 12—14 Vol. 80%igem Alkohol (RECLAIRE, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **10**, 190; *C.* **1924** II, 2616). — Geschwindigkeit der Verseifung mit 0,5 n- und 1 n-alkoh. Kalilauge: R.

Methyl-β-phenäthyl-carbonat $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf β-Phenäthylalkohol bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform unter Eiskühlung (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858). — Bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack und angenehmem Geruch. Kp_{19}: 133—134°. n_D^{20}: 1,4940.

Äthyl-β-phenäthyl-carbonat $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und β-Phenäthylalkohol bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform unter Eiskühlung (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 857). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Kp_{17}: 140—141°. D^{22}: 1,063. n_D^{22}: 1,4889.

Allyl-β-phenäthyl-carbonat $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Kp_{17}: 152—152,5°. D^{20}: 1,060. n_D^{20}: 1,4936.

Rhodinyl-β-phenäthyl-carbonat $C_{19}H_{28}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Chlorameisensäure-β-phenäthylester und Rhodinol bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 859). — Kp_2: 191°. n_D^{18}: 1,5010.

Cyclohexyl-β-phenäthyl-carbonat $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Chlorameisensäure-β-phenäthylester und Cyclohexanol bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 859). — Kp_{19}: 194°. n_D^{18}: 1,5070.

---

[1]) Die Einheitlichkeit dieser Präparate ist fraglich.

Phenyl-β-phenäthyl-carbonat $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäure-β-phenäthylester und Phenol bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1345). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 89° (Maquennescher Block). Kp_{15}: 203°. Löslich in Benzol, Aceton, Eisessig, Essigester sowie in heißem Methanol, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Di-β-phenäthyl-carbonat $C_{17}H_{18}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2CO$. *B.* Aus Chlorameisensäure-β-phenäthylester und β-Phenäthylalkohol in Gegenwart von Pyridin in Chloroform (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858). — Blättchen (aus Petroläther). F: 56° (Maquennescher Block). Kp_2: 190°. Unlöslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Chlorameisensäure-β-phenäthylester, β-Phenäthylchlorformiat $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von β-Phenäthylalkohol mit Phosgen im Kältegemisch (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858). — Kp_{18}: 120°. n_D^{21}: 1,5110.

β-Phenäthylallophanat $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 238). Beim Erhitzen auf 210—220° entstehen β-Phenäthylalkohol und Cyanursäure (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191).

[β-Diäthylamino-äthyl]-carbamidsäure-β-phenäthylester $C_{15}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Chlorameisensäure-β-phenäthylester auf 1 Mol N.N-Diäthyl-äthylendiamin in eiskalter wäßriger Lösung (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 409780; *C.* **1925** I, 1804; *Frdl.* **15**, 1503). — Fast geruchloses Öl. Im Hochvakuum destillierbar. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Amorph, hygroskopisch. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

N.N-Diäthyl-äthylendiamin-N'.N'-di-carbonsäure-di-β-phenäthylester $C_{24}H_{32}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Chlorameisensäure-β-phenäthylester auf 1 Mol [β-Diäthylamino-äthyl]-carbamidsäure-β-phenäthylester oder von 2 Mol Chlorameisensäure-β-phenäthylester auf 1 Mol N.N-Diäthyl-äthylendiamin in eiskalter wäßrig-alkalischer Lösung (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 409780; *C.* **1925** I, 1804; *Frdl.* **15**, 1503). — Im Hochvakuum destillierbar. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

β-Phenäthoxyessigsäure, O-β-Phenäthyl-glykolsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von β-Phenäthoxyacetonitril mit konz. Salzsäure (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 539). — Krystalle. F: 45—46°. Kp_4: 171°. n_D^{22}: 1,5211. Unlöslich in Wasser, löslich in verd. Alkalien.

Methylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von β-Phenäthoxyacetonitril mit methylalkoholischer Salzsäure (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 538). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_4: 133°. D^{19}: 1,085. n_D^{19}: 1,5025.

β-Phenäthoxyacetonitril, Cyanmethyl-β-phenäthyl-äther $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Chlormethyl-β-phenäthyl-äther mit Silbercyanid (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 538). In geringer Menge bei der Einw. von Chloracetonitril auf das Natriumsalz des β-Phenäthylalkohols (S., *Bl.* [4] **45**, 538 Anm. 11). — Kp_5: 125—126°. D^{20}: 1,046. n_D^{20}: 1,5105.

Diäthylaminoessigsäure-β-phenäthylester, Diäthylglycin-β-phenäthylester $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Diäthylamin auf β-Phenäthylchloracetat (WEIL, *Roczniki Farm.* **2**, 14; *C.* **1924** II, 208). — Kp_{125}: 222—223°. — Gibt mit Silbernitrat und Tannin-Lösung Niederschläge, die in Alkohol löslich sind; Phosphorwolframsäure liefert einen gelben Niederschlag. — Erzeugt auf der Zunge Anästhesie.

Orthokieselsäure-tetra-β-phenäthylester, Tetra-β-phenäthyl-orthosilicat $C_{32}H_{36}O_4Si = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)_4Si$. *B.* Bei tropfenweiser Zugabe von Siliciumtetrachlorid zu β-Phenäthylalkohol unter Kühlung mit Kältemischung (DEARING, REID, *Am. Soc.* **50**, 3060). — Wurde nicht rein erhalten. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. D: ca. 1,09.

β-[2-Nitro-phenyl]-äthylalkohol, 2-Nitro-β-phenäthylalkohol $C_8H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* s. im folgenden Artikel. — Nicht rein erhalten. Gelbe Flüssigkeit. Kp_4: 165—167° (SABETAY, TCHANG MINTSOU, *Bl.* [4] **45**, 846). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Calciumchlorid 2-Amino-β-phenäthylalkohol.

β-[4-Nitro-phenyl]-äthylalkohol, 4-Nitro-β-phenäthylalkohol $C_8H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (E I 238). *B.* Durch Nitrierung von β-Phenäthylacetat mit Salpetersäure (D: 1,5) bei —15° und Verseifung des entstandenen Acetats mit methylalkoholischer Salzsäure (FERBER, *B.* **62**, 185, 189; SABETAY, TCHANG MINTSOU, *Bl.* [4] **45**, 845), neben geringeren Mengen 2-Nitro-β-phenäthylalkohol (SABETAY, TCHANG MINTSOU). Zur Bildung

aus 4-Nitro-1-[β-chlor-äthyl]-benzol (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **46**, 3053) vgl. FERBER, *B.* **62**, 189. — F: 60—61° (F.).

Methyl-β-phenäthyl-sulfid $C_9H_{12}S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Phenäthylmercaptan (E I 6, 239) und Methyljodid in Natriummethylat-Lösung (v. BRAUN, TEUFFERT, WEISSBACH, *A.* **472**, 140). — Nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 111°.

Dimethyl-β-phenäthyl-sulfoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S(CH_3)_2\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{15}S\cdot I$. *B.* Aus Methyl-β-phenäthyl-sulfid und Methyljodid (v. BRAUN, TEUFFERT, WEISSBACH, *A.* **472**, 141). Krystalle. F: 130° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Beim Behandeln mit Silberoxyd in wäßr. Lösung und nachfolgenden Destillieren entsteht Styrol.

Phenyl-β-phenäthyl-sulfid $C_{14}H_{14}S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Natriumthiophenolat mit [β-Brom-äthyl]-benzol in Alkohol (ASHWORTH, BURKHARDT, *Soc.* **1928**, 1799; v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* **62**, 2421). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{16}: 188° (v. BR., W.); Kp_{15}: 188—189° (A., BU.). n_D: 1,6082 (A., BU.).

Phenyl-β-phenäthyl-sulfon $C_{14}H_{14}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (H 479). *B.* Beim Kochen von [β-Brom-äthyl]-benzol mit einer alkoh. Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium (ASHWORTH, BURKHARDT, *Soc.* **1928**, 1799). Bei der Oxydation von Phenyl-β-phenäthylsulfid mit Permanganat in Wasser + Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren (v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* **62**, 2421). — F: 56—57° (A., BU.), 57—58° (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2341), 58° (v. B., W.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 200° in Styrol, Benzol und Schwefeldioxyd (F., I.).

β-Phenäthylmercaptoessigsäure, S-β-Phenäthyl-thioglykolsäure $C_{10}H_{12}O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von β-Phenäthylmercaptan mit Chloressigsäure in 30%iger Natronlauge (v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* **62**, 2423). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 61°. Kp_4: 185°. Leicht löslich in heißem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.

Chlorid $C_{10}H_{11}OClS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus S-β-Phenäthyl-thioglykolsäure und Thionylchlorid (v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* **62**, 2424). — Kp_{15}: 175—176° (unter teilweiser Zersetzung). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in kaltem Schwefelkohlenstoff + Chloroform [β-Chlor-äthyl]-benzol und 4.5-Benzo-1-thia-cyclohepten-(4)-on-(3) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>S$ (Syst. Nr. 2463).

β.β'-Dichlor-β.β'-diphenyl-diäthylsulfid $C_{16}H_{16}Cl_2S = (C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH_2)_2S$. *B.* Bei der Umsetzung von 2 Mol Styrol mit 1 Mol Dischwefeldichlorid bei 100° (POPE, SMITH, *Soc.* **121**, 1168). — Schwach riechendes Öl von bitterem, adstringierendem Geschmack. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200° unter 1 mm Druck. Liefert beim Kochen mit β-Naphtholnatrium in Alkohol Distyrylsulfid.

6. ***3-Oxy-1.2-dimethyl-benzol, 3-Oxy-o-xylol, 2.3-Dimethyl-phenol, vic. o-Xylenol, 1.2.3-Xylenol*** $C_8H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (H 480). *V.* Im Kokereiteer (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1065, 1066). Im Braunkohlen-Generatorteer (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 157). In geringer Menge im japanischen Petroleum (TANAKA, KOBAYASHI, *J. Fac. Eng. Tokyo Univ.* **17**, 132; *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 596; *C.* **1928** I, 1344). — *B.* Aus 6-Oxy-2-methyl-benzaldehyd durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (SCHMALFUSS, PESCHKE, *B.* **62**, 2596 Anm. 31). Zur Bildung aus diazotiertem 3-Amino-o-xylol vgl. v. AU., WIENERS, *B.* **58**, 2817; SCHNEIDER, SHOHAN, *Rep. Invest, Bur. Mines* **1929**, Nr. 2969, S. 4, 9. — Zur Trennung von Phenol, Kresolen und isomeren Xylenolen über die Aryloxyessigsäuren bzw. die Sulfonsäuren vgl. BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1043, 1062; *Fr.* **75**, 289. — F: 73° (SCHN., SH.). Sehr schwer löslich in 25%iger, 33%iger und 50%iger Natronlauge (B., *Z. ang. Ch.* **41**, 1044). — Das Phenylurethan schmilzt bei 176° (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 151).

CH3
CH3
OH

3-Methoxy-o-xylol, Methyl-[2.3-dimethyl-phenyl]-äther, Methyl-vic.-o-xylenyl-äther, vic.-o-Xylenol-methyläther $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$ (H 480). Kp: 195°; $D_4^{20,7}$: 0,9596 (v. AUWERS, *A.* **422**, 178, 181). $n_\alpha^{20,7}$: 1,5079; $n_D^{20,7}$: 1,5120; $n_\beta^{20,7}$: 1,5242; $n_\gamma^{20,7}$: 1,5343.

3-Äthoxy-o-xylol, Äthyl-[2.3-dimethyl-phenyl]-äther, Äthyl-vic.-o-xylenyl-äther, vic.-o-Xylenol-äthyläther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 480). Kp: 210°; $D_4^{15,9}$: 0,9559 (v. AUWERS, *A.* **422**, 178, 182). $n_\alpha^{15,9}$: 1,5079; $n_D^{15,9}$: 1,5119; $n_\beta^{15,9}$: 1,5236; $n_\gamma^{15,9}$: 1,5334.

3-Acetoxy-o-xylol, [2.3-Dimethyl-phenyl]-acetat, vic.-o-Xylenylacetat $C_{10}H_{12}O_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Kp: 226—228° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 261). — Liefert bei langsamem Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100—120° vorwiegend 2-Oxy-3.4-dimethyl-acetophenon.

2.3-Dimethyl-phenoxyessigsäure, vic.-o-Xylenoxyessigsäure $C_{10}H_{12}O_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus vic.-o-Xylenol beim Behandeln mit Chloressigsäure und gepulvertem Natriumhydroxyd (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 153, 154; BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045, 1065) oder beim Kochen mit Chloressigsäure in 25%iger Natronlauge (SCHNEIDER, SHOHAN, *Rep. Invest. Bur. Mines* **1929**, Nr. 2969, S. 4, 10). — Nadeln. F: 185° (korr.) (SCH., SH.), 185—186° (WEISSGERBER, *Brennstoffch.* **5** [1924], 213), 187° (ST., H.; B., *Z. ang. Ch.* **41**, 1045). Leicht löslich in Äther und Aceton, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser (SCH., SH.). — Natriumsalz. Sehr schwer löslich (B., *Z. ang. Ch.* **41**, 1045).

5-Chlor-3-oxy-o-xylol, 5-Chlor-vic.-o-xylenol C_8H_9OCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(5) beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (HINKEL, *Soc.* **125**, 1848, 1852). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 4-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5) mit Phosphorpentachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad (HINKEL, WILLIAMS, *Soc.* **121**, 2499, 2501; H., COLLINS, AYLING, *Soc.* **123**, 2968). Aus diazotiertem 5-Amino-vic.-o-xylenol beim Behandeln mit Kupfer(I)-chlorid in konz. Salzsäure (H., C., AY., *Soc.* **123**, 2970). — Nadeln (aus Petroläther). F: 82° (H.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Petroläther (H., C., AY.). — Liefert beim Chlorieren in Petroläther-Lösung 4.5.6-Trichlor-3-oxy-o-xylol (H., W.; H., C., AY.).

6-Chlor-3-oxy-o-xylol, 4-Chlor-vic.-o-xylenol C_8H_9OCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 6-Amino-3-oxy-o-xylol beim Behandeln mit Kupfer(I)-chlorid in konz. Schwefelsäure (HINKEL, COLLINS, AYLING, *Soc.* **123**, 2969, 2971). Beim Kochen von diazotiertem 6-Chlor-3-amino-o-xylol mit verd. Schwefelsäure (H., C., AY., *Soc.* **123**, 2969, 2972). — Nadeln (aus Petroläther). F: 84,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Wird beim Einleiten von Chlor in die Petroläther-Lösung weitgehend zersetzt.

4.5-Dichlor-3-oxy-o-xylol, 5.6-Dichlor-vic.-o-xylenol $C_8H_8OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.4-Trichlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Chinolin auf 170° (HINKEL, *Soc.* **125**, 1849, 1851). Aus diazotiertem 4.5-Dichlor-3-amino-o-xylol beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (H., AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 2531, 2533). — Krystalle (aus Petroläther). F: 95° (H.). — Gibt beim Chlorieren in Chloroform 4.5.6.1¹ (oder 2¹)-Tetrachlor-3-oxy-o-xylol.

4.6 (oder 5.6)-Dichlor-3-oxy-o-xylol, 4.5 (oder 4.6)-Dichlor-vic.-o-xylenol $C_8H_8OCl_2$, Formel I oder II. *B.* Beim Erwärmen von 2.3.4.6-Tetrachlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (HINKEL, *Soc.* **125**, 1850, 1854). — Krystalle (aus Petroläther). F: 119° bis 120°. — Das Benzoat schmilzt bei 129°.

4.5.6-Trichlor-3-oxy-o-xylol, 4.5.6-Trichlor-vic.-o-xylenol $C_8H_7OCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 5-Chlor-vic.-o-xylenol in Petroläther (HINKEL, WILLIAMS, *Soc.* **121**, 2502; H., COLLINS, AYLING, *Soc.* **123**, 2971). Neben 3.5.6-Trichlor-4-oxy-o-xylol bei kurzem Erhitzen von 2.3.4.6-Tetrachlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Schwefelsäure auf 110—120° (H., *Soc.* **125**, 1849, 1854). — Nadeln (aus Petroläther). F: 181° (H., W.).

4.5.6.1¹ (oder 2¹)-Tetrachlor-3-oxy-o-xylol, 4.5.6.ω (oder ω')-Tetrachlor-vic.-o-xylenol $C_8H_6OCl_4$, Formel III oder IV. *B.* Beim Leiten von Chlor in eine Lösung von 4.5-Dichlor-3-oxy-o-xylol in Chloroform (HINKEL, *Soc.* **125**, 1849, 1851). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127,5°.

4.5-Dibrom-3-oxy-o-xylol, 5.6-Dibrom-vic.-o-xylenol $C_8H_8OBr_2$, Formel V (E I 239). *B.* Beim Erhitzen von 3.4.6-Tribrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) für sich oder mit alkoh. Kalilauge (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **105** [1914], 175).

5-Nitro-3-oxy-o-xylol, 5-Nitro-vic.-o-xylenol $C_8H_9O_3N$, Formel VI (E I 240). Zur Bildung aus diazotiertem 5-Nitro-3-amino-o-xylol vgl. HINKEL, COLLINS, AYLING, *Soc.* **123**, 2970. — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 120—121°.

7. ***4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol, 4-Oxy-o-xylol, 3.4-Dimethyl-phenol, asymm.-o-Xylenol, 1.2.4-Xylenol*** $C_8H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (H 480; E I 240). *V.* Im Steinkohlen-Urteer (SCHÜTZ, BUSCHMANN, WISSEBACH, *B.* **56**, 1971). Gehalt von Phenol-Fraktionen aus Kokereiteer an asymm.-o-Xylenol: BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1064, 1066. Im Torfgasteer (BÖRNSTEIN, KARTZOW, *Z. ang. Ch.* **37**, 303). — *B.* In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von o-Xylol an einer Bleidioxyd-Anode in 2n-Schwefelsäure bei 90° (FICHTER, RINDERSPACHER, *Helv.* **10**, 40). — Zur Trennung von Phenol, Kresolen und isomeren Xylenolen über die Aryloxyessigsäuren oder die Sulfonsäuren vgl. BR., *Z. ang. Ch.* **41**, 1043, 1062; *Fr.* **75**, 289. — F: 61° (FI., RI.). Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Leicht löslich in 25%iger, sehr schwer in 33%iger und 50%iger Natronlauge (BR., *Z. ang. Ch.* **41**, 1044). — Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in 1n-Schwefelsäure + o-Xylol an einer Bleidioxyd-Anode bei 20° Toluchinon, 3.4-Dimethyl-chinol und viel Harz (FI., RI.). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1635. — Gibt bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit Millons Reagens in salpetersaurer Lösung eine schwache Orangefärbung, die auf Zusatz von Formaldehyd in Grüngelb übergeht (CHAPIN, *J. ind. Eng. Chem.* **12** [1920], 772). Mit Selendioxyd oder Natriumselenit in konz. Schwefelsäure entsteht eine rotbraune, über Purpurrot in Dunkelrot übergehende Färbung (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 812; *C.* **1926** II, 925). Nachweis durch Kupplung mit diazotiertem 4-Nitro-anilin und spektroskopische Untersuchung von schwach alkalischen Lösungen des entstandenen Azofarbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* **48**, 812. Quantitative Bestimmung durch Titration mit diazotiertem 4-Nitro-anilin: CH., *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 570; *C.* **1920** IV, 337. — Das Phenylurethan schmilzt bei 120° (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 151).

4-Methoxy-o-xylol, Methyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-äther, Methyl-asymm.-o-xylenyl-äther, asymm.-o-Xylenol-methyläther $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$ (H 481). Kp: 200—201°; $D_4^{13,7}$: 0,9744 (v. AUWERS, *A.* **422**, 178, 181). $n_\alpha^{13,7}$: 1,5155; $n_D^{13,7}$: 1,5198; $n_\beta^{13,7}$: 1,5319; $n_\gamma^{13,7}$: 1,5425 (v. AU.). — Liefert bei der Kondensation mit Zimtsäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid 6'-Methoxy-3'.4'-dimethyl-chalkon (SIMONIS, DANISCHEWSKI, *B.* **59**, 2918; vgl. v. AUWERS, RISSE, *B.* **64** [1931], 2216, 2221).

4-Äthoxy-o-xylol, Äthyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-äther, Äthyl-asymm.-o-xylenyl-äther, asymm.-o-Xylenoläthyläther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 481). Kp: 215°; $D_4^{14,35}$: 0,9545 (v. AUWERS, *A.* **422**, 178, 182). $n_\alpha^{14,35}$: 1,5077; $n_D^{14,35}$: 1,5119; $n_\beta^{14,35}$: 1,5236; $n_\gamma^{14,35}$: 1,5333.

4-Acetoxy-o-xylol, [3.4-Dimethyl-phenyl]-acetat, asymm.-o-Xylenylacetat $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von asymm. o-Xylenol mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 176). — Krystalle. F: 22—22,5°. Kp: 235°. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130° 6-Oxy-3.4-dimethyl-acetophenon.

Carbamidsäure-[3.4-dimethyl-phenylester], [3.4-Dimethyl-phenyl]-carbamat $C_9H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus asymm. o-Xylenol und 1 Mol Carbamidsäurechlorid in Äther (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 167, 168). — Nadeln (aus Petroläther). F: 132—133°[1]). Schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol und Methanol.

[3.4-Dimethyl-phenyl]-allophanat $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus asymm. o-Xylenol und 2 Mol Carbamidsäurechlorid in Äther (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 167, 168). — Nadeln. Schmilzt bei 183° zu einer trüben Flüssigkeit. Unlöslich in siedendem Petroläther, leicht löslich in Methanol und in siedendem Benzol.

3.4-Dimethyl-phenoxyessigsäure, asymm.-o-Xylenoxyessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 240). *B.* Aus asymm. o-Xylenol beim Behandeln mit Chloressigsäure und gepulvertem Natriumhydroxyd (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045). — Nadeln (aus Äther + Benzin oder Ameisensäure). F: 162,5° (BR.). Ziemlich schwer löslich in sieden-

[1]) Im Original vermutlich Druckfehler.

dem Benzol, leicht in Äther (SCHÜTZ, BUSCHMANN, WISSEBACH, *B.* **56**, 1971). — **Natriumsalz.** Sehr schwer löslich (BR.).

3-Chlor-4-oxy-o-xylol, 2-Chlor-asymm.-o-xylenol C_8H_9OCl, Formel I. *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-4-oxy-o-xylol beim Behandeln mit Kupfer(I)-chlorid und Salzsäure (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 2529, 2531). — Krystalle (aus Petroläther). F: 27°.

5-Chlor-4-oxy-o-xylol, 6-Chlor-asymm.-o-xylenol C_8H_9OCl, Formel II. *B.* Aus diazotiertem 5-Amino-4-oxy-o-xylol beim Behandeln mit Kupfer(I)-chlorid und konz. Salzsäure (HINKEL, COLLINS, AYLING, *Soc.* **123**, 2970, 2973). — Nadeln (aus Petroläther). F: 71,5—72,5° (H., C., AY.). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure in Eisessig 5-Chlor-3-nitro-4-oxy-o-xylol (H., AY., BEVAN, *Soc.* **1928**, 2531).

6-Chlor-4-oxy-o-xylol, 5-Chlor-asymm.-o-xylenol C_8H_9OCl, Formel III. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 3.4-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(5) mit Schwefelsäure auf 110—120° (HINKEL, *Soc.* **125**, 1848, 1852). Aus diazotiertem 6-Chlor-4-amino-o-xylol beim Behandeln mit Schwefelsäure (H., *Soc.* **125**, 1848, 1853). — Nadeln (aus Petroläther). F: 98° (H.). — Liefert beim Chlorieren in Chloroform-Lösung 3.5.6-Trichlor-4-oxy-o-xylol (H.). Beim Kuppeln mit Benzoldiazoniumchlorid in schwach alkalischer Lösung bildet sich 6-Chlor-5-benzolazo-4-oxy-o-xylol (H., AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 2530, 2532).

I. (CH_3, CH_3, Cl, OH) II. (CH_3, CH_3, Cl, OH) III. (CH_3, CH_3, Cl, OH) IV. (CH_3, CH_3, Cl, Cl, OH) V. (CH_3, CH_3, Cl, Cl, OH)

3.5-Dichlor-4-oxy-o-xylol, 2.6-Dichlor-asymm.-o-xylenol $C_8H_8OCl_2$, Formel IV. *B.* Aus diazotiertem 5-Chlor-3-amino-4-oxy-o-xylol beim Behandeln mit Kupfer(I)-chlorid und Salzsäure (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 2530, 2531). In geringer Menge beim Behandeln von diazotiertem 3.5-Dichlor-4-amino-o-xylol mit Schwefelsäure (H., AY., B., *Soc.* **1928**, 2530, 2532). — Krystalle (aus Petroläther). F: 52°.

3.6-Dichlor-4-oxy-o-xylol, 2.5-Dichlor-asymm.-o-xylenol $C_8H_8OCl_2$, Formel V. *B.* Aus diazotiertem 3.6-Dichlor-4-amino-o-xylol beim Behandeln mit Schwefelsäure (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 2531, 2533). — Nadeln (aus Petroläther). F: 84°.

5.6-Dichlor-4-oxy-o-xylol, 5.6-Dichlor-asymm.-o-xylenol $C_8H_8OCl_2$, Formel VI. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 2.3.4-Trichlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Schwefelsäure auf 110—120° (HINKEL, *Soc.* **125**, 1849, 1851). Aus diazotiertem 5.6-Dichlor-4-amino-o-xylol beim Erhitzen mit Schwefelsäure (H., AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 2531, 2532). — Nadeln (aus Petroläther). F: 102,5° (H., AY., B.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (H.). — Liefert beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Petroläther 3.5.6-Trichlor-4-oxy-o-xylol (H.).

3.5.6-Trichlor-4-oxy-o-xylol, 2.5.6-Trichlor-asymm.-o-xylenol $C_8H_7OCl_3$, Formel VII. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 6-Chlor-4-oxy-o-xylol in Chloroform oder von 5.6-Dichlor-4-oxy-o-xylol in Petroläther (HINKEL, *Soc.* **125**, 1851, 1853). Aus 2.3.4.6-Tetrachlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) beim Erhitzen auf 130° oder, neben 4.5.6-Trichlor-3-oxy-o-xylol, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (H., *Soc.* **125**, 1849, 1854). — Nadeln (aus Petroläther). F: 182,5°.

VI. (CH_3, CH_3, Cl, Cl, OH) VII. (CH_3, CH_3, Cl, Cl, Cl, OH) VIII. (CH_3, CH_3, Br, Br, OH) (?) IX. (CH_3, CH_3, Cl, NO_2, OH)

3.6-Dibrom-4-oxy-o-xylol (?), 2.5-Dibrom-asymm.-o-xylenol (?) $C_8H_8OBr_2$, Formel VIII. *B.* Beim Erwärmen von asymm. o-Xylenol mit Schwefelsäure und Schütteln der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts mit Brom (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 305, 307). — Krystalle (aus Eisessig). F: 106°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren mit Wasser unter Bildung einer roten Lösung. Spaltet beim Erhitzen mit Alkohol teilweise Brom ab.

5-Chlor-3-nitro-4-oxy-o-xylol, 6-Chlor-2-nitro-asymm.-o-xylenol $C_8H_8O_3NCl$, Formel IX. *B.* Beim Behandeln von 5-Chlor-4-oxy-o-xylol mit Salpetersäure in Eisessig (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 2531). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 127,5°.

[3.4-Dimethyl-phenylselen]-essigsäure, Se-[asymm.-o-Xylenyl]-selenoglykolsäure, Carboxymethyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-selenid $C_{10}H_{12}O_2Se = (CH_3)_2C_6H_3\cdot Se\cdot$

$CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von 3.4-Dimethyl-phenylmagnesiumjodid mit Selen in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit chloressigsaurem Natrium und wäßr.-alkoh. Kalilauge (PORRITT, *Soc.* **1927**, 28; vgl. MORGAN, P., *Soc.* **127**, 1757). — Tafeln (aus Wasser). F: 88° (P.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung (P.). — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd o-Xylol-seleninsäure-(4) (P.).

3.4-Dimethyl-triphenyltelluroniumhydroxyd, Diphenyl-asymm.-o-xylenyl-telluroniumhydroxyd $C_{20}H_{20}OTe = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot Te(C_6H_5)_2 \cdot OH$. — Jodid $C_{20}H_{19}Te \cdot I$. *B.* Aus Diphenyltellurdichlorid durch Behandlung mit überschüssigem 3.4-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid in Äther + Toluol und Umsetzung des entstandenen Salzgemisches mit Kaliumjodid-Lösung (LEDERER, *B.* **53**, 1433, 1435, 1440). Krystallpulver (aus Wasser), F: 117—118°; Würfel mit $2C_2H_6O$ (aus Alkohol + Äther), F: 114—115° (unter Aufschäumen). Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

8. ***ω-Oxy-o-xylol, 1-Methyl-2-oxymethyl-benzol, o-Tolylcarbinol, 2-Methyl-benzylalkohol, o-Xylylalkohol*** $C_8H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 484). *B.* Neben o-Xylylamin bei der elektrolytischen Reduktion von o-Toluylsäureamid in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° (KINDLER, *Ar.* **1927**, 400). — F: 33° (SHOESMITH, SLATER, *Soc.* **125**, 2280), 33,7—34,2° (SZPERL, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 731), 34,5—35° (korr.) (K.). Kp_9: 112—114° (SH., SL.). — Liefert beim Erhitzen mit 1 Atom Schwefel in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 200—205° o-Toluylaldehyd, o-Toluylsäure und 2.2'-Dimethyl-stilben, ferner eine in farblosen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 217—221° (Tetra-o-tolyl-thiophen?) und eine blauviolette krystallinische Verbindung (SZP.).

ω-**Acetoxy-o-xylol, [2-Methyl-benzyl]-acetat** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 484). *B.* Beim Kochen von *ω*-Brom-o-xylol mit wasserfreiem Kaliumacetat in Eisessig (SZPERL, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 731). — $Kp_{744,5}$: 231°.

Carbamidsäure-[2-methyl-benzylester], [2-Methyl-benzyl]-carbamat $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von o-Xylylalkohol mit Phosgen in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin unter Eiskühlung und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (I. G. Farbenind., D. R. P. 448694; *C.* **1927** II, 2115; *Frdl.* **15**, 1509). — Krystallpulver (aus Wasser). F: 86—87°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Geruch- und geschmacklos.

ω'-**Brom-*ω*-äthoxy-o-xylol, Äthyl-[2-brommethyl-benzyl]-äther, 2-Äthoxy-methyl-benzylbromid** $C_{10}H_{13}OBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phosphortribromid auf o-Xylylenglykol-monoäthyläther in Chloroform unter Eiskühlung (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* **56**, 2148). — Nicht rein erhaltenes Öl. Kp_{16}: 135—137°. — Reizt die Schleimhäute stark.

ω'-**Brom-*ω*-phenoxy-o-xylol, Phenyl-[2-brommethyl-benzyl]-äther, 2-Phenoxy-methyl-benzylbromid** $C_{14}H_{13}OBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung aus o-Xylylenglykol-monophenyläther (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* **56**, 2146). — Krystallinisch. F: 54°. Kp_{75}: ca. 205°. — Reizt die Augenschleimhaut.

9. ***2-Oxy-1.3-dimethyl-benzol, 2-Oxy-m-xylol, 2.6-Dimethyl-phenol, vic. m-Xylenol, 1.3.2-Xylenol*** $C_8H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (H 485). *V.* Findet sich wahrscheinlich im Torfgasteer (BÖRNSTEIN, KARTZOW, *Z. ang. Ch.* **37**, 303). — *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-3.5-dimethyl-acetophenon mit Bromwasserstoff-Eisessig (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 266). — Leicht löslich in 25%iger, sehr schwer in 33%iger und 50%iger Natronlauge (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1044). — Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1635. — Nachweis durch Kupplung mit diazotiertem 4-Nitro-anilin und spektroskopische Untersuchung von schwach alkalischen Lösungen des entstandenen Azofarbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* **48**, 812. Nachweis neben Phenol, Kresolen und den isomeren Xylenolen durch Sulfurierung: BR., *Z. ang. Ch.* **41**, 1046; *Fr.* **75**, 289. — Das Phenylurethan schmilzt bei 133° (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 151).

CH_3
·OH
·CH_3

2-Methoxy-m-xylol, Methyl-[2.6-dimethyl-phenyl]-äther, Methyl-vic.-m-xylenyl-äther, vic.-m-Xylenol-methyläther $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$ (H 485). Kp: 182°; $D_4^{13,4}$: 0,9619 (v. AUWERS, *A.* **422**, 178, 181). $n_\alpha^{13,6}$: 1,5015; $n_D^{13,6}$: 1,5053; $n_\beta^{13,6}$: 1,5167; $n_\gamma^{13,6}$: 1,5261 (v. AU.). — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäure-p-tolylester und Aluminiumchlorid auf 150° hauptsächlich 6-Oxy-3-methyl-acetophenon und 4-Oxy-3.5-dimethyl-acetophenon (v. AU., MAUSS, *A.* **464**, 306).

2-Acetoxy-m-xylol, [2.6-Dimethyl-phenyl]-acetat, vic.-m-Xylenylacetat $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Kp: 214—216° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **466**, 266). — Liefert bei allmählichem Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120° oder bei 24-stdg. Aufbewahren mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 4-Oxy-3.5-dimethyl-acetophenon (v. AU., M., *A.* **460**, 266; **464**, 309). Beim Erhitzen mit Benzoesäure-p-tolylester und Aluminiumchlorid auf 150° entstehen hauptsächlich 6-Oxy-3-methyl-acetophenon, 4-Oxy-3.5-dimethyl-acetophenon und 6-Oxy-3-methyl-benzophenon (v. AU., M., *A.* **464**, 305).

[β-Diäthylamino-äthyl]-[2.6-dimethyl-phenyl]-carbonat, vic.-m-Xylenol-kohlensäure-diäthylaminoäthylester $C_{15}H_{23}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. — Hydrochlorid. Ist in festem Zustand sowie in Lösung unzersetzt haltbar (FROMHERZ, *Ar. Pth.* **93**, 50; *C.* **1922** III, 573). Physiologische Wirkung: F.

2.6-Dimethyl-phenoxyessigsäure, vic.-m-Xylenoxyessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus vic. m-Xylenol beim Behandeln mit Chloressigsäure und gepulvertem Natriumhydroxyd (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 154; BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045). — Blättchen. F: 139,5° (ST., H.). — Natriumsalz. Sehr schwer löslich (B.).

5-Brom-2-oxy-m-xylol, 4-Brom-vic.-m-xylenol C_8H_9OBr, s. nebenstehende Formel (H 485). Spaltet bei der Oxydation mit Chromtrioxyd oder Kaliumferricyanid Brom ab unter Bildung amorpher Produkte (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1272).

10. ***4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol, 4-Oxy-m-xylol, 2.4-Dimethyl-phenol, asymm. m-Xylenol, 1.3.4-Xylenol*** $C_8H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (H 486; E I 241). *V.* Im Steinkohlen-Urteer (SCHÜTZ, BUSCHMANN, WISSEBACH, *B.* **56**, 1971). Gehalt von Phenolfraktionen aus Kokereiteer an asymm. m-Xylenol: BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1064, 1066. Im Braunkohlenteer (MAILHE, *Bl.* [4] **41**, 1062; FREJKA, HAUK, *Č. čsl. Lékárn.* **7** [1927], 292). Im japanischen Petroleum (TANAKA, KOBAYASHI, *J. Fac. Eng. Tokyo Univ.* **17**, 131; *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 596; *C.* **1928** I, 1344). — *B.* Entsteht in geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von m-Xylol in 2n-Schwefelsäure und Aceton an einer Bleidioxyd-Anode (FICHTER, MEYER, *Helv.* **8**, 76). Beim Behandeln von 4-Azido-m-xylol mit wäßriger, methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Schwefelsäure (BAMBERGER, BRUN, *Helv.* **6**, 938, 948; **7**, 116; BA., BRUN, HARTMANN, *Helv.* **7**, 125, 130, 131 Anm. 2). Beim Erhitzen von 5-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon mit der 10-fachen Menge 84%iger Phosphorsäure auf 170—190° (v. AUWERS, MAUSS, *B.* **61**, 1502). — Zur Trennung von Phenol, Kresolen und isomeren Xylenolen über die Aryloxyessigsäuren oder die Sulfonsäuren vgl. Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 447540; *C.* **1927** II, 1918; *Frdl.* **15**, 257; BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1043, 1062; *Fr.* **75**, 289.

F: 26° (SKITA, *A.* **427**, 275). Kp_{764}: 211—212° (MARSH, *Soc.* **125**, 420); Kp_{17}: 102° (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2034); Kp_{14}: 97—98° (PALFRAY, DUBOC, *C. r.* **185**, 1480). D_4^{14} (unterkühlt) 1,0276; n_D^{14} (unterkühlt): 1,5420 (PA., DU.). Absorptionsspektrum in Alkohol und Natriumäthylat-Lösung: LEY, *Ph. Ch.* **94**, 409, 437, 438; in alkoh. Lösung sowie in Dampfform: PURVIS, *Soc.* **125**, 407. Luminescenz des Dampfes bei Ultraviolettbestrahlung: MARSH, *Soc.* **125**, 419, 420; bei Anregung mit Tesla-Schwingungen: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Luminescenz von flüssigem asymm. m-Xylenol bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2005. Beugung von Röntgenstrahlen an flüssigem asymm. m-Xylenol: KATZ, *Z. ang. Ch.* **41**, 332. — Ist bei gewöhnlicher Temperatur mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1491). Leicht löslich in 25%iger und 33%iger, sehr schwer in 50%iger Natronlauge (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1044; vgl. a. CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 86). Aufnahme von Ammoniak durch asymm. m-Xylenol unter Drucken bis 847 mm bei 20°: BRINER, KUHN, *Helv.* **12**, 1070. Extrahierbarkeit aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347.

Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in 1n-Schwefelsäure bei 20—25° an einer Bleidioxyd-Anode 2.2′-Dioxy-3.5.3′.5′-tetramethyl-diphenyl, m-Xylochinol und harzige Produkte in je nach den Reaktionsbedingungen wechselnden Mengen; verläuft die Reaktion bei 90° unter Anwendung eines Diaphragmas, so bildet sich viel p-Xylohydrochinon neben p-Xylochinon und anderen Produkten (FICHTER, MEYER, *Helv.* **8**, 79). Beim Leiten von asymm. m-Xylenol mit Wasserstoff durch ein verzinntes Eisenrohr bei 750° entsteht Benzol (F. FISCHER, SCHRADER, *Brennstoffch.* **1**, 5; *C.* **1921** I, 12). Gibt bei der Druckhydrierung in Eisessig bei Gegenwart von kolloidem Platin je nach den Bedingungen 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4) und Gemische von stereoisomeren 1.3-Dimethyl-cyclohexanolen-(4) und 1.3-Dimethyl-cyclohexanen (SKITA, *Z. ang. Ch.* **34**, 230; *A.* **427**, 275). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1635. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Behandeln der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts mit Brom erhält man 2.5.6-Tribrom-

4-oxy-m-xylol (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 308). Liefert bei der Einw. von Stickstoffdioxyd in Benzol + Petroläther unter Kühlung mit Kältegemisch 5-Nitro-4-oxy-m-xylol (WIELAND, *B.* **54**, 1780). Beim Behandeln mit Schwefeldichlorid SCl_2 in Schwefelkohlenstoff bildet sich 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylsulfid (LESSER, GAD, *B.* **56**, 978). Geschwindigkeit der Sulfurierung eines Gemisches mit m-Kresol durch 96%ige Schwefelsäure bei 40° und 80°: CAMPBELL, *Soc.* **121**, 851, 854. Bei der Einw. von Chloroform und Natronlauge bildet sich neben 1.3-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) wenig 1.3-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6) (v. AUWERS, ZIEGLER, *B.* **53**, 2301). Liefert beim Erhitzen mit Mandelsäurenitril und 73%iger Schwefelsäure im Wasserbad 2.2'-Dioxo-5.7.5'.7'-tetramethyl-3.3'-diphenyl-dicumaranyl-(3.3') (Syst. Nr. 2776) (LÖWENBEIN, *B.* **58**, 609).

Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 178. — Verwendung zur Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte: Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 357756; *C.* **1922** IV, 956; *Frdl.* **14**, 670.

Nachweis durch Kupplung mit diazotiertem 4-Nitro-anilin und spektroskopische Untersuchung von schwach alkalischen Lösungen des entstandenen Azofarbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* **48**, 812. Bestimmung kleinster Mengen von Nitraten in Böden und Pflanzen auf Grund der Nitrierung von asymm. m-Xylenol: BLOM, TRESCHOW, *Z. Pflanzenernähr.* [A] **13**, 176, 181; *C.* **1929** I, 2098. Das Phenylurethan schmilzt bei 112° (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 151).

4-Methoxy-m-xylol, Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther, Methyl-asymm.-m-xylenyl-äther, asymm.-m-Xylenol-methyläther $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$ (H 486; E I 241). *B.* Beim Behandeln von asymm. m-Xylenol mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (MEISENHEIMER, HANSSEN, WÄCHTEROWITZ, *J. pr.* [2] **119**, 324). — Kp: 190—191° (v. AUWERS, *A.* **422**, 181). — Liefert bei der Kondensation mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff hauptsächlich 5-Methoxy-2.4-dimethyl-acetophenon neben 5-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon und 2-Oxy-3.5-dimethyl-acetophenon (v. AU., MAUSS, *B.* **61**, 1502); reagiert analog mit Benzoylchlorid (MEI., H., W.). Kondensiert sich mit 1 Mol Zimtsäurechlorid in Gegenwart von 2 Mol Aluminiumchlorid zu 6'-Oxy-3'.5'-dimethyl-chalkon (SIMONIS, DANISCHEWSKI, *B.* **59**, 2918).

4-Allyloxy-m-xylol, Allyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus asymm. m-Xylenol durch Einw. von Allylbromid und Kaliumcarbonat (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 86). — Stark lichtbrechendes Öl von geranienartigem Geruch. Kp_{15}: 105,5°. D_{15}^{15}: 0,9584. — Beim Kochen entsteht 2.4-Dimethyl-6-allyl-phenol neben wenig 2.5.7-Trimethyl-cumaran (Syst. Nr. 2366).

4-Benzyloxy-m-xylol, [2.4-Dimethyl-phenyl]-benzyl-äther $C_{15}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von asymm. m-Xylenol mit Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2033). — Öl. Kp_{16}: 181—182° (korr.). D_4^{20}: 1,0455. — Liefert beim Erhitzen mit Natrium im Wasserstoffstrom auf 200—230° 6-Oxy-3-methyl-dibenzyl und asymm. m-Xylenol.

β-Phenäthoxymethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther, β-Phenäthyl-asymm.-m-xylenyl-formal $C_{17}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chlormethyl-β-phenäthyl-äther und asymm. m-Xylenol-natrium in Alkohol unter Kühlung (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1344). — Kp_{17}: 203—204°. D^{21}: 1,045.

4-Acetoxy-m-xylol, [2.4-Dimethyl-phenyl]-acetat, asymm.-m-Xylenylacetat $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 487). Kp_{13}: 107,5—108,5°; $D_4^{15,5}$: 1,0298; $n_D^{15,5}$: 1,4990 (PALFRAY, DUBOC, *C. r.* **185**, 1480). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120° 2-Oxy-3.5-dimethyl-acetophenon (v. AUWERS, LECHNER, BUNDESMANN, *B.* **58**, 45; vgl. a. v. AU., MAUSS, *A.* **464**, 310).

4-Propionyloxy-m-xylol, [2.4-Dimethyl-phenyl]-propionat $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Propionylchlorid auf asymm. m-Xylenol-natrium (PALFRAY, DUBOC, *C. r.* **185**, 1480). — Öl. Kp_{15}: 121,4—121,6° (korr.). D_4^{17}: 1,0104. n_D^{17}: 1,4944.

4-Isobutyryloxy-m-xylol, [2.4-Dimethyl-phenyl]-isobutyrat, asymm.-m-Xylenylisobutyrat $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus den Komponenten bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid (v. AUWERS, BAUM, LORENZ, *J. pr.* [2] **115**, 100). — Gelbliches Öl. Kp: 245°.

Carbamidsäure-[2.4-dimethyl-phenylester], [2.4-Dimethyl-phenyl]-carbamat $C_9H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus asymm. m-Xylenol und 1 Mol Carbamidsäurechlorid in Äther (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 167, 168). — Nadeln. F: 156°; die Schmelze trübt sich bei weiterem Erhitzen. Löslich in Petroläther, Benzol und Methanol.

Allophansäure-[2.4-dimethyl-phenylester], [2.4-Dimethyl-phenyl]-allophanat $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus asymm. m-Xylenol und 2 Mol Carbamidsäurechlorid in Äther (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 167, 168). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich von 220° an ohne zu schmelzen. Unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in siedendem Benzol, leicht in Methanol.

2.4-Dimethyl-phenoxyessigsäure, asymm.-m-Xylenoxyessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 241). *B.* Aus asymm. m-Xylenol beim Behandeln mit Chloressigsäure und gepulvertem Natriumhydroxyd (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 153; BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045). — F: 140,5° (Maquennescher Block) (PALFRAY, DUBOC, *C. r.* **185**, 1480), 141,5° (B.), 141—142° (FREJKA, HAUK, *Č. čsl. Lékárn.* 7 [1927], 292). Sublimierbar (P., D.). — Natriumsalz. Leicht löslich (B.).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chloressigsäureäthylester auf asymm. m-Xylenol-natrium (PALFRAY, DUBOC, *C. r.* **185**, 1480). — Kp_{14}: 150—150,2°. D_5^{25}: 1,0563. n_D^{25}: 1,4942.

2.5.6-Trichlor-4-oxy-m-xylol, 3.5.6-Trichlor-asymm.-m-xylenol $C_8H_7OCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in asymm. m-Xylenol bei Gegenwart von Jod unter Kühlung (BUREŠ, MAREK, *Č. čsl. Lékárn.* **6** [1926], 102). Bei der Wasserdampfdestillation von diazotiertem 2.5.6-Trichlor-4-amino-m-xylol in Schwefelsäure + Natriumsulfat (BUREŠ, BORGMANN, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 276; *C.* **1928** I, 1171). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol) von eigentümlich dumpfem Geruch. F: 174° (BU., Bo.). — $(C_8H_6OCl_3)_2Bi\cdot OH + Bi_2O_3$. Hellgelb. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol (BU., Bo.).

[Formel: CH_3; Cl, Cl; Cl, CH_3; OH]

2.5.6-Trichlor-4-methoxy-m-xylol, Methyl-[3.5.6-trichlor-2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_9OCl_3 = (CH_3)_2C_6Cl_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5.6-Trichlor-4-oxy-m-xylol mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (BUREŠ, MAREK, *Č. čsl. Lékárn* **6** [1926], 103; BU., BORGMANN, *Č. čsl. Lékárn.* **7** [1927], 277). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 91,5° (BU., Bo.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, schwerer in Petroläther und Eisessig, unlöslich in Wasser (BU., M.; BU., Bo.).

2.5.6-Trichlor-4-äthoxy-m-xylol, Äthyl-[3.5.6-trichlor-2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_{10}H_{11}OCl_3 = (CH_3)_2C_6Cl_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BUREŠ, MAREK, *Č. čsl. Lékárn.* **6** [1926], 104; BU., BORGMANN, *Č. čsl. Lékárn.* **7** [1927], 277). — Krystalle (aus Alkohol). F: 53,5° (BU., Bo.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser (BU., M.; BU., Bo.).

2.5.6-Trichlor-4-acetoxy-m-xylol, [3.5.6-Trichlor-2.4-dimethyl-phenyl]-acetat $C_{10}H_9O_2Cl_3 = (CH_3)_2C_6Cl_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5.6-Trichlor-4-oxy-m-xylol mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (BUREŠ, MAREK, *Č. čsl. Lékárn.* **6** [1926], 105; BU., BORGMANN, *Č. čsl. Lékárn.* **7** [1927], 278). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86° (BU., M.; BU., Bo.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (BU., M.; BU., Bo.).

5-Brom-4-oxy-m-xylol, 6-Brom-asymm.-m-xylenol C_8H_9OBr, s. nebenstehende Formel (H 489; E I 242). Zur Bildung aus diazotiertem 5-Brom-4-amino-m-xylol vgl. a. BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 263; *C.* **1928** I, 1170; WHEELER, THOMAS, *Am. Soc.* **50**, 2286. — Erstarrt bei 4° zu gelben Nadeln (BU., M.-Bo.). F: 8,5—9° (PALFRAY, DUBOC, *C. r.* **185**, 1481). Kp: 228—230° (WH., TH.), 231° (BU., M.-Bo.); Kp_{14}: 105,5—106,5° (P., D.). $D_4^{18,5}$: 1,4392; $n_D^{18,5}$: 1,5642 (P., D.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat bei —8° 3.5-Dibrom-1.3-dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6) (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 21). — Über ein Quecksilbersalz und ein Wismut-Salz vgl. BU., M.-Bo.

[Formel: CH_3; Br, CH_3; OH]

5-Brom-4-methoxy-m-xylol, Methyl-[6-brom-2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}OBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-4-oxy-m-xylol beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 263; *C.* **1928** I, 1170) oder beim Kochen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (WHEELER, THOMAS, *Am. Soc.* **50**, 2286). — Kp: 232°; D_{25}^{25}: 1,362 (WH., TH.). Unlöslich in Wasser (BU., M.-Bo.). — Besitzt angenehmen Geruch (BU., M.-Bo.).

5-Brom-4-äthoxy-m-xylol, Äthyl-[6-brom-2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_{10}H_{13}OBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 264; *C.* **1928** I, 1170; WHEELER, THOMAS, *Am. Soc.* **50**, 2286). — Kp: 246°; D_{25}^{25}: 1,290 (WH., TH.). Unlöslich in Wasser (BU., M.-Bo.). — Besitzt angenehm aromatischen Geruch (BU., M.-Bo.).

5-Brom-4-acetoxy-m-xylol, [6-Brom-2.4-dimethyl-phenyl]-acetat $C_{10}H_{11}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-4-oxy-m-xylol bei der Einw. von Essigsäure-

anhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 264; *C.* **1928** I, 1171) oder Pyridin (PALFRAY, DUBOC, *C. r.* **185**, 1481). — Kp: 257—258° (BU., M.-B.); Kp_{24}: 137,6—137,9° (P., D.). D_4^{25}: 1,3684; n_D^{25}: 1,5312 (P., D.). Unlöslich in Wasser (BU., M.-BO.). — Besitzt angenehmen Geruch (BU., M.-BO.).

5-Brom-4-propionyloxy-m-xylol, [6-Brom-2.4-dimethyl-phenyl]-propionat $C_{11}H_{13}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Propionylchlorid auf 5-Brom-4-oxy-m-xylol-natrium (PALFRAY, DUBOC, *C. r.* **185**, 1481). — Kp_{14}: 154—154,5° (korr.). D_4^{25}: 1,3275. n_D^{25}: 1,5246.

5.1¹-Dibrom-4-oxy-m-xylol, 5-Brom-4-oxy-3-methyl-1-brommethyl-benzol, 5-Brom-4-oxy-3-methyl-benzylbromid $C_8H_8OBr_2$, Formel I. *B.* Aus 3.5-Dibrom-1.3-dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6) beim Erwärmen über den Schmelzpunkt (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 22). — Prismen (aus Benzin). F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. Unlöslich in Alkalien.

2.5.6-Tribrom-4-oxy-m-xylol, 3.5.6-Tribrom-asymm.-m-xylenol $C_8H_7OBr_3$, Formel II (H 489; E I 242). *B.* Beim Erwärmen von asymm. m-Xylenol mit Schwefelsäure und Behandeln der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts mit Brom (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 308). — F: 178°.

I. (CH_2Br; Br; CH_3; OH) II. (CH_3; Br; Br; Br; CH_3; OH) III. (CH_3; O_2N; CH_3; OH) IV. (CH_3; O_2N; CH_3; OH) V. (CH_3; CH_3; $S \cdot CH_3$)

5-Nitro-4-oxy-m-xylol, 6-Nitro-asymm.-m-xylenol $C_8H_9O_3N$, Formel III (H 490; E I 242). *B.* Bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf asymm. m-Xylenol in Benzol + Petroläther unter Kühlung mit Kältegemisch (WIELAND, *B.* **54**, 1780). Durch Einw. von Stickoxyden auf 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) in Wasser (DATTA, VARMA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 323; *C.* **1928** I, 491). — F: 71—72° (D., V.), 72° (W.).

5-Nitro-4-methoxy-m-xylol, Methyl-[6-nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ (H 490). *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-4-oxy-m-xylol mit Dimethylsulfat und wasserfreiem Toluol auf 110—120° (MEISENHEIMER, HANSSEN, WÄCHTEROWITZ, *J. pr.* [2] **119**, 231). — Kp: 268—269°.

6-Nitro-4-oxy-m-xylol, 5-Nitro-asymm.-m-xylenol $C_8H_9O_3N$, Formel IV (H 490). *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine salzsaure Lösung von asymm. m-Xylidin und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad (VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian. chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433). Zur Bildung aus diazotiertem 6-Nitro-4-amino-m-xylol vgl. a. ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2201. — Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 95° (ROBERTSON, ROBINSON), 92° (V., K.).

4-Methylmercapto-m-xylol, Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-sulfid $C_9H_{12}S$, Formel V. $D_4^{17,5}$: 1,0211; D_4^{20}: 1,019 (KROLLPFEIFFER, *B.* **58**, 1677, 1678). $n_\alpha^{17,5}$: 1,5666; $n_{He}^{17,5}$: 1,5726; $n_\beta^{17,5}$: 1,5878; $n_\gamma^{17,5}$: 1,6015.

[2.5-Dichlor-phenyl]-asymm.-m-xylenyl-sulfon, 2'.5'-Dichlor-2.4-dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{12}O_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 2.5-Dichlor-benzolsulfonsäure-(1)-chlorid mit m-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H. MEYER, *A.* **433**, 348). — Nadeln (aus Eisessig). F: 135°.

(Formel: Cl; Cl; $\cdot SO_2 \cdot$; CH_3; $\cdot CH_3$)

p-Tolyl-asymm.-m-xylenyl-sulfon, 2.4.4'-Trimethyl-diphenyl-sulfon $C_{15}H_{16}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Leiten von Toluol-Dampf über m-Xylol-sulfonsäure-(4) bei 170—180° oder durch Kondensation von p-Toluolsulfochlorid mit m-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H. MEYER, *A.* **433**, 343). — Prismen (aus Alkohol). F: 121°.

(Formel: $CH_3 \cdot$; $\cdot SO_2 \cdot$; CH_3; $\cdot CH_3$)

Di-asymm.-m-xylenyl-sulfon, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenylsulfon $C_{16}H_{18}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Leiten von m-Xylol-Dampf über m-Xylol-sulfonsäure-(4) bei 180° (H. MEYER, *A.* **433**, 341). — Prismen (aus Eisessig). F: 121°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Diphenylsulfon-tetracarbonsäure-(2.4.2'.4').

(Formel: CH_3; CH_3; $CH_3 \cdot$; $\cdot SO_2 \cdot$; $\cdot CH_3$)

β-[2.4-Dimethyl-phenylmercapto]-propionsäure, S-[2.4-Dimethyl-phenyl]-thiohydracrylsäure $C_{11}H_{14}O_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 2.4-Dimethyl-phenylmercaptan in Natronlauge mit β-brom-propion-

saurem Natrium (KROLLPFEIFFER, SCHULTZE, *B.* **56**, 1821). — Blättchen (aus Petroläther). F: 84—85°. Kp_{12}: 196—197°. — Liefert beim Aufbewahren in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 4-Oxo-6.8-dimethyl-thiochroman (Syst. Nr. 2463).

[2.4-Dimethyl-phenylselen]-essigsäure, Se-[asymm.-m-Xylenyl]-selenoglykolsäure, Carboxymethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-selenid $C_{10}H_{12}O_2Se = (CH_3)_2C_6H_3\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von 2.4-Dimethyl-phenylmagnesiumjodid mit Selen in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit chloressigsaurem Natrium und wäßr.-alkoh. Kalilauge (PORRITT, *Soc.* **1927**, 28; vgl. MORGAN, P., *Soc.* **127**, 1757). — Tafeln. F: 90,5° (P.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grünlichgelbe Färbung (P.). — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd m-Xylol-seleninsäure-(4) (P.).

2.4-Dimethyl-triphenyltelluroniumhydroxyd, Diphenyl-asymm.-m-xylenyltelluroniumhydroxyd $C_{20}H_{20}OTe = (CH_3)_2C_6H_3\cdot Te(C_6H_5)_2\cdot OH$. — Jodid $C_{20}H_{19}Te\cdot I$. *B.* Beim Behandeln von Diphenyltelluriddichlorid in trocknem Toluol mit überschüssigem 2.4-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid in Äther; man setzt das entstandene Salzgemisch mit Kaliumjodid in wäßr. Lösung um (LEDERER, *B.* **53**, 1433, 1435; 1440). Pulver (aus Alkohol). Erweicht bei 92° und schmilzt bei ca. 103°. Schwer löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. — $C_{20}H_{19}Te\cdot I + HgI_2$. Pulver (aus Alkohol). F: 201—202°. Löslich in warmem Alkohol.

11. ***5-Oxy-1.3-dimethyl-benzol, 5-Oxy-m-xylol, 3.5-Dimethyl-phenol, symm.-m-Xylenol, 1.3.5-Xylenol*** $C_8H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (H 492; E I 243). *V.* Im Steinkohlen-Urteer (SCHÜTZ, BUSCHMANN, WISSEBACH, *B.* **56**, 1970; MORGAN, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 133 T; *C.* **1928** II, 208). Gehalt von Phenolfraktionen aus Kokereiteer an symm. m-Xylenol: BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1064, 1066. Im Braunkohlen-Generatorteer (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 156). Im Torfgasteer (BÖRNSTEIN, KARTZOW, *Z. ang. Ch.* **37**, 303). — *B.* Beim Erhitzen von Aceton oder von Isophoron unter Druck auf 500—550° in Gegenwart von Tonerde (IPATJEW, PETROW, *B.* **60**, 1962; Ж. **59**, 912). Zur Bildung aus diazotiertem 5-Amino-m-xylol vgl. a. SCHNEIDER, SHOHAN, *Rep. Invest. Bur. Mines* **1929**, Nr. 2969, S. 2, 5. Entsteht ferner bei der Einw. von Natriumstannit auf diazotiertes 4-Amino-5-oxy-m-xylol in der Kälte (v. AUWERS, BORSCHE, WELLER, *B.* **54**, 1310). — Zur Trennung von Phenol, Kresolen und isomeren Xylenolen über die Aryloxyessigsäuren oder die Sulfonsäuren vgl. BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1043, 1062; *Fr.* **75**, 292.

[Formel: CH_3 / HO· ⬡ ·CH_3]

Nadeln (aus Petroläther). F: 62—64° (SCHÜTZ, BUSCHMANN, WISSEBACH, *B.* **56**, 1970; IPATJEW, PETROW, *B.* **60**, 1963; Ж. **59**, 913), 64,5° (SCHNEIDER, SHOHAN, *Rep. Invest. Bur. Mines* **1929**, Nr. 2969, S. 2, 5)[1]). Kp: 219° (SCHÜ., BU., WI.); Kp_{14}: 112° (v. BRAUN, HAENSEL, *B.* **59**, 2003). Sehr schwer löslich in 25%iger, 33%iger und 50%iger Natronlauge (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1044). Mit Wasserdampf flüchtig (BR., *Fr.* **75**, 291). — Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in 2n-Schwefelsäure allein oder mit Acetonzusatz an einer Bleidioxyd-Anode bei ca. 70° m-Xylochinon und harzige Produkte; in verd. Schwefelsäure + o-Xylol entstehen größere Mengen harziger Produkte und eine ölige Verbindung $C_{16}H_{18}O_2$(?), die im Vakuum bei 185—190° siedet und glasig erstarrt (FICHTER, RINDERSPACHER, *Helv.* **10**, 103). Bei der Druckhydrierung in Gegenwart von Nickel bei 230° erhält man ein Gemisch stereoisomerer Formen des 1.3-Dimethyl-cyclohexanols-(5) und des 1.3-Dimethyl-cyclohexanons-(5) (v. BRAUN, HAE.; vgl. SKITA, FAUST, *B.* **72** [1939], 1131). Liefert beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in die Eisessig-Lösung unter Kühlung 2-Chlor-5-oxy-m-xylol; bei längerem Einleiten von Chlor in die auf ca. 35° erwärmte Eisessig-Lösung bildet sich 2.4.6.6-Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-on-(5) oder 2.2.4.6-Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclohexadien-(3.6)-on-(5) (v. AUWERS, *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924], 39, 51, 52). Gibt bei der Einw. von 1 Mol Sulfurylchlorid in Chloroform 2-Chlor-5-oxy-m-xylol und wenig 4-Chlor-5-oxy-m-xylol, bei Anwendung von 2 Mol Sulfurylchlorid 2.4-Dichlor-5-oxy-m-xylol (LESSER, GAD, *B.* **56**, 967, 975). Über Bildung eines Indophenol-N-oxyds bei der Einw. von konz. Salpetersäure in Eisessig-Schwefelsäure vgl. K. H. MEYER, ELBERS, *B.* **54**, 343. Läßt sich mit konz. Schwefelsäure bei 103—105° nicht sulfurieren (BRÜCKNER, *Fr.* **75**, 291, 292). Beim Erhitzen mit Methanol in Gegenwart von Aluminiumoxyd auf 415° erhält man Hexamethylbenzol in ca. 55%iger Ausbeute (BRINER, PLÜSS, PAILLARD, *Helv.* **7**, 1051).

Hydrazinsalz. *B.* Aus 2 Mol geschmolzenem symm. m-Xylenol und 1 Mol Hydrazin (E. MÜLLER, KRAEMER-WILLENBERG, *B.* **57**, 580). Nicht rein erhalten. Krystalle. Bleibt bei 10-stdg. Erhitzen mit Hydrazin in der Bombe auf 200° unverändert.

5-Methoxy-m-xylol, Methyl-[3.5-dimethyl-phenyl]-äther, Methyl-symm.-xylenyl-äther, symm.-m-Xylenol-methyläther $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$ (H 493;

[1]) Über eine bei ca. 55° schmelzende Modifikation vgl. LINDPAINTNER, *Mikroch.* **27** [1939], 39.

E I 244). Kp: 195°; $D_4^{15,1}$: 0,9627; $n_\alpha^{15,1}$: 1,5106; $n_D^{15,1}$: 1,5149; $n_\beta^{15,1}$: 1,5270; $n_\gamma^{15,1}$: 1,5373 (v. AUWERS, *A.* **422**, 178, 181). — Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Butyrylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von 1,5 Mol Aluminiumchlorid 6-Oxy-2.4-dimethyl-butyrophenon und 6-Methoxy-2.4-dimethyl-butyrophenon (v. AU., *A.* **421**, 66, 79). Bei der Kondensation mit 1 Mol Isobutyrylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von 1 Mol Aluminiumchlorid erhält man 6-Oxy-2.4-dimethyl-isobutyrophenon und 6-Methoxy-2.4-dimethyl-isobutyrophenon, bei Anwendung von 2 Mol Aluminiumchlorid entsteht nur 6-Oxy-2.4-dimethyl-isobutyrophenon (v. AU., *A.* **421**, 74). Die Kondensation mit α-Brom-isobutyrylbromid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid führt vorwiegend zur Bildung von 2.2.4.6-Tetramethyl-cumaranon (Syst. Nr. 2463) (v. AU., *A.* **421**, 60, 69; vgl. v. AU., LÄMMERHIRT, *B.* **53**, 431, 442). Beim Behandeln mit Crotonoylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht 2.5.7-Trimethyl-chromanon (Syst. Nr. 2463), bei analoger Behandlung mit β.β-Dimethyl-acrylsäure-chlorid bildet sich 2.2.5.7-Tetramethyl-chromanon (Syst. Nr. 2463) (v. AU., *A.* **421**, 87, 91, 97, 101).

5-Äthoxy-m-xylol, Äthyl-[3.5-dimethyl-phenyl]-äther, Äthyl-symm.-m-xylenyläther, symm.-m-Xylenol-äthyläther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 493). *B.* Bei der Destillation von 6-Äthoxy-2.4-dimethyl-phenylglyoxylsäure im Vakuum (v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] **114**, 324, 335). — Kp: 210°; $D_4^{15,3}$: 0,9447; $n_\alpha^{15,3}$: 1,5031; $n_D^{15,3}$: 1,5071; $n_\beta^{15,3}$: 1,5186; $n_\gamma^{15,3}$: 1,5281 (v. AU., *A.* **422**, 178, 183). Löslich in Äther (v. AU., H.).

5-Allyloxy-m-xylol, Allyl-[3.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (E I 244). $D_4^{11,6}$: 0,9548 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). $n_\alpha^{11,6}$: 1,5130; $n_D^{11,6}$: 1,5179; $n_\beta^{11,6}$: 1,5294; $n_\gamma^{11,6}$: 1,5401.

3.5.3′.5′-Tetramethyl-diphenyläther, Di-symm.-m-xylenyl-äther $C_{16}H_{18}O = [(CH_3)_2C_6H_3]_2O$. *B.* Bei der Destillation von symm. m-Xylenol mit 1,2 Tln. Aluminium (v. BRAUN, HAENSEL, *B.* **59**, 2003). — Krystalle von angenehmem Geruch. F: 60—61°. Kp_{14}: 181°. — Liefert beim Eintragen in Salpeterschwefelsäure bei 0° 2.4.2′.4′-Tetranitro-3.5.3′.5′-tetramethyl-diphenyläther.

5-Acetoxy-m-xylol, [3.5-Dimethyl-phenyl]-acetat, symm.-m-Xylenylacetat $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 244). *B.* Aus symm. m-Xylenol und Acetanhydrid in Pyridin (v. BRAUN, HAENSEL, *B.* **59**, 2003). — Krystalle. Kp_{14}: 115—117°.

Oxalsäure-di-symm.-m-xylenylester, Bis-[3.5-dimethyl-phenyl]-oxalat $C_{18}H_{18}O_4 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO-]_2$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol symm. m-Xylenol auf 1 Mol Oxalylchlorid (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* **54**, 1217). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol.

Oxalsäure-[3.5-dimethyl-phenylester]-chlorid, symm.-m-Xylenyl-oxalsäurechlorid $C_{10}H_9O_3Cl = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Oxalylchlorid auf symm. m-Xylenol (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* **54**, 1213, 1217; v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] **114**, 327). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 128° (ST., K.), 124—126° (v. AU., H.). — Liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 4.6-Dimethyl-cumarandion (Syst. Nr. 2479) (ST., K.; v. AU., H.).

Bernsteinsäure-di-symm.-m-xylenylester, Bis-[3.5-dimethyl-phenyl]-succinat $C_{20}H_{22}O_4 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Bei allmählichem Zusatz von Phosphoroxychlorid zu einem geschmolzenen Gemenge von symm. m-Xylenol und Bernsteinsäure (FRIES, *A.* **442**, 271). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzin. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130° 6.6′-Dioxy-2.4.2′.4′-tetramethyl-succinophenon.

3.5-Dimethyl-phenoxyessigsäure, symm.-m-Xylenoxyessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus symm. m-Xylenol beim Schütteln mit Chloressigsäure und gepulvertem Natriumhydroxyd (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045) oder beim Kochen mit Chloressigsäure in 25%iger Natronlauge (SCHNEIDER, SHOHAN, *Rep. Invest. Bur. Mines* **1929**, Nr. 2969, S. 2, 6). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 81,0° (korr.) (ALBRIGHT, *Am. Soc.* **55** [1933], 1736; vgl. SCHÜTZ, BUSCHMANN, WISSEBACH, *B.* **56**, 1971; BR.; SCHN., SHO.); wasserfreie Nadeln (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 111° (SCHN., SHO.), 111,2° (A.). Löslich in Äther, Aceton und heißem Alkohol, fast unlöslich in Petroläther (SCHN., SHO.). — Natriumsalz. Sehr schwer löslich (BR.).

2-Chlor-5-oxy-m-xylol, 4-Chlor-symm.-m-xylenol C_8H_9OCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine Lösung von symm. m-Xylenol in Eisessig unter Kühlung (v. AUWERS, *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924], 38, 51). Neben 4-Chlor-5-oxy-m-xylol beim Behandeln von symm. m-Xylenol mit 1 Mol Sulfurylchlorid in Chloroform (LESSER, GAD,

B. **56**, 967, 974; vgl. a. RASCHIG, *Z. ang. Ch.* **25** [1912], 1944). — Prismen (aus Benzin oder Chloroform) von anhaftendem Geruch. F: 114—115° (v. AU.), 115—116° (korr.) (L., G.), 117° (FLEMMING, SCHÜLKE & MAYR A.-G., D.R.P. 300321, 302013; *C.* **1917** II, 581; **1918** I, 322; *Frdl.* **13**, 773, 775). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in verd. Natronlauge (v. AU.). Mit Wasserdampf flüchtig (L., G.). — Liefert mit der berechneten Menge Brom in Eisessig 2-Chlor-4.6-dibrom-5-oxy-m-xylol (L., G.). Beim Behandeln mit der berechneten Menge Salpetersäure (1 Tl. konz. Salpetersäure + 2 Tle. Wasser) in Eisessig unter Kühlung bildet sich 2-Chlor-4-nitro-5-oxy-m-xylol (v. AU.). Bei der Einw. von Schwefeldichlorid in Chloroform entsteht 3.3′-Dichlor-6.6′-dioxy-2.4.2′.4′-tetramethyl-diphenylsulfid (LESSER, GAD). — Bactericide Wirkung: F., SCHÜ. & M. A.-G. — Verwendung im Gemisch 4-Chlor-m-kresol als Desinfektionsmittel (Sagrotan): F., SCHÜ. & M. A.-G.; SCHOTTELIUS, *C.* **1914** I, 1773; L., G.

2-Chlor-5-methoxy-m-xylol, Methyl-[4-chlor-3.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}OCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer alkal. Lösung von 4-Chlor-symm.-m-xylenol mit Dimethylsulfat (v. AUWERS, *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924], 52). — Krystalle. F: 22,5—23,5°. Kp_{14}: 117°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid 3-Chlor-6-methoxy-2.4-dimethyl-acetophenon.

Oxalsäure-bis-[4-chlor-symm.-m-xylenylester], Bis-[4-chlor-3.5-dimethyl-phenyl]-oxalat $C_{18}H_{16}O_4Cl_2 = [(CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot O\cdot CO-]_2$. *B.* Aus 2 Mol 4-Chlor-symm.-m-xylenol und 1 Mol Oxalylchlorid (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* **54**, 1219). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol.

Oxalsäure-[4-chlor-3.5-dimethyl-phenylester]-chlorid, [4-Chlor-symm.-m-xylenyl]-oxalsäure-chlorid $C_{10}H_8O_3Cl_2 = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot O\cdot CO\cdot COCl$. *B.* Aus 4-Chlor-symm.-m-xylenol und überschüssigem Oxalylchlorid (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* **54**, 1213, 1219). — Krystalle. F: 51°. Kp_{13}: 157°.

4-Chlor-5-oxy-m-xylol, 2-Chlor-symm.-m-xylenol C_8H_9OCl, Formel I. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von 1 Mol Sulfurylchlorid auf symm.-m-Xylenol in Chloroform (LESSER, GAD, *B.* **56**, 974). — Nadeln von intensivem Geruch. F: 49—50° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig.

2.4-Dichlor-5-oxy-m-xylol, 2.4-Dichlor-symm.-m-xylenol $C_8H_8OCl_2$, Formel II. *B.* Aus symm. m-Xylenol und 2 Mol Sulfurylchlorid in Chloroform (LESSER, GAD, *B.* **56**, 975). — Krystalle (aus Petroläther). F: 95—96° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

2-Brom-5-oxy-m-xylol, 4-Brom-symm.-m-xylenol C_8H_9OBr, Formel III (E I 244). *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 2-Brom-4-amino-5-oxy-m-xylol mit Natriumstannit-

I. (CH_3; HO·; ·CH_3; Cl) II. (CH_3; ·Cl; HO·; ·CH_3; Cl) III. (CH_3; ·Br; HO·; ·CH_3) IV. (CH_3; HO·; ·CH_3; Br) V. (CH_3; ·Br; CH_3·O·; ·CH_3; Br)

Lösung in der Kälte (v. AUWERS, BORSCHE, WELLER, *B.* **54**, 1310). — Krystalle (aus Benzol). F: 116°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure in Eisessig auf dem Wasserbad 2-Brom-4-nitro-5-oxy-m-xylol.

2-Brom-5-methoxy-m-xylol, Methyl-[4-brom-3.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_{11}OBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Brom-5-oxy-m-xylols und Dimethylsulfat in wäßr. Lösung (v. AUWERS, *A.* **421**, 72). — Nadeln (aus Petroläther). F: 24—25°. Kp_{20}: 137—139°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Butyrylchlorid und 2 Mol Aluminiumchlorid 3-Brom-6-oxy-2.4-dimethyl-butyrophenon, 2.4-Dibrom-5-methoxy-m-xylol und andere Produkte. Beim Erhitzen mit α-Brom-isobutyrylbromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht hauptsächlich 5-Brom-2.2.4.6-tetramethyl-cumaranon (Syst. Nr. 2463).

4-Brom-5-oxy-m-xylol, 2-Brom-symm.-m-xylenol C_8H_9OBr, Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von diazotiertem 4-Amino-5-oxy-m-xylol mit Kupfer(I)-bromid-Lösung auf dem Wasserbad (v. AUWERS, BORSCHE, WELLER, *B.* **54**, 1310). — Prismen (aus Petroläther). F: 54°. Kp_{22}: 126°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Mit Wasserdampf flüchtig.

2.4-Dibrom-5-methoxy-m-xylol, Methyl-[2.4-dibrom-3.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_{10}OBr_2$, Formel V. *B.* Aus 2.4-Dibrom-5-oxy-m-xylol beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge (v. AUWERS, *A.* **421**, 83). Neben anderen Verbindungen

beim Erhitzen von 2-Brom-5-methoxy-m-xylol mit Butyrylchlorid und 2 Mol Aluminiumchlorid (v. AU., *A.* **421**, 67, 82, 83). — Nadeln (aus Petroläther). F: 109—110°.

2-Chlor-4.6-dibrom-5-oxy-m-xylol, 4-Chlor-2.6-dibrom-symm.-m-xylenol $C_8H_7OClBr_2$, Formel VI. *B.* Aus 4-Chlor-symm.-m-xylenol bei der Einw. der berechneten Menge Brom in Eisessig (LESSER, GAD, *B.* **56**, 976). — Nadeln (aus Eisessig). F: 158° (korr.).

2.4.6-Tribrom-5-oxy-m-xylol, 2.4.6-Tribrom-symm.-m-xylenol $C_8H_7OBr_3$, Formel VII (H 493). *B.* Aus symm. m-Xylenol und Brom in Eisessig (SCHÜTZ, BUSCHMANN, WISSEBACH, *B.* **56**, 1970; KOHN, FELDMANN, *M.* **49**, 170). — Nadeln (aus verd. Methanol, Eisessig oder Benzol-Benzin). F: 162° (SCHÜTZ, B., W.), 164° (SCHNEIDER, SHOHAN, *Rep. Invest. Bur. Mines* **1929**, Nr. 2969, S. 2, 6). — Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure 3.5-Dibrom-m-xylochinon (K., F.). — Wirkung auf Tuberkelbacillen: DUBOC, *C. r.* **175**, 326.

2.4.6-Tribrom-5-methoxy-m-xylol, Methyl-[2.4.6-tribrom-3.5-dimethyl-phenyl]-äther $C_9H_9OBr_3 = (CH_3)_2C_6Br_3\cdot O\cdot CH_3$ (H 493). *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tribrom-symm.-m-xylenol mit Dimethylsulfat und Kalilauge (KOHN, FELDMANN, *M.* **49**, 170). — F: 116°. Kp: 319—322°.

VI. VII. VIII. IX. X.

2-Chlor-4-nitro-5-oxy-m-xylol, 4-Chlor-2-nitro-symm.-m-xylenol $C_8H_8O_3NCl$, Formel VIII. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 4-Chlor-symm.-m-xylenol in Eisessig mit der berechneten Menge Salpetersäure (1 Tl. konz. Salpetersäure + 2 Tle. Wasser) unter Kühlung (v. AUWERS, *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924], 54). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 87—89°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in warmer Sodalösung. Konz. Natronlauge fällt ein gelbrotes Salz.

2-Brom-4-nitro-5-oxy-m-xylol, 4-Brom-2-nitro-symm.-m-xylenol $C_8H_8O_3NBr$, Formel IX. *B.* Aus 4-Brom-symm.-m-xylenol beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure in Eisessig auf dem Wasserbad (v. AUWERS, BORSCHE, WELLER, *B.* **54**, 1309). — Lichtempfindliche Nadeln (aus Petroläther). F: 140—140,5°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Petroläther. Mit Wasserdampf flüchtig. — Das Natriumsalz ist gelb.

2.4.2'.4'-Tetranitro-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyläther $C_{16}H_{14}O_9N_4$, Formel X. *B.* Beim Eintragen von Di-symm.-m-xylenyl-äther in Salpeterschwefelsäure bei 0° (v. BRAUN, HAENSEL, *B.* **59**, 2003). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206°. Schwer löslich in Alkohol.

5-Methylmercapto-m-xylol, Methyl-[3.5-dimethyl-phenyl]-sulfid $C_9H_{12}S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus nicht näher beschriebenem 5-Mercapto-m-xylol und Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (v. AUWERS, THIES, *B.* **53**, 2297). — Öl. Kp_{24}: 127°. — Reaktion mit α-Brom-propionylbromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff: v. AU., TH.

12. ***ω-Oxy-m-xylol, 1-Methyl-3-oxymethyl-benzol, m-Tolylcarbinol, 3-Methyl-benzylalkohol, m-Xylylalkohol*** $C_8H_{10}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ (H 494). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von m-Toluylsäure in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (OLIVIER, *R.* **41**, 307). Neben m-Xylylamin bei der elektrolytischen Reduktion von m-Toluylsäureamid in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° (KINDLER, *Ar.* **1927**, 401). — Kp: 215—216° (korr.) (K.); $Kp_{763,3}$: 217—218° (SZPERL, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 734); Kp_{10}: 108—111° (SHOESMITH, SLATER, *Soc.* **125**, 2280). — Liefert beim Erhitzen mit wenig Schwefel auf 190° Di-m-xylyl-äther und wenig m-Toluylaldehyd; beim Erhitzen mit 1 Atom Schwefel in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 190—200° erhält man m-Toluylaldehyd, m-Toluylsäure und 3.3'-Dimethyl-stilben, ferner entstehen eine bei 73,5—75° schmelzende Verbindung (Tetra-m-tolyl-thiophen?) und eine in violett fluorescierenden Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 90,5—93,5° (SZPERL).

3.3'-Dimethyl-dibenzyläther, Di-m-xylyl-äther $C_{16}H_{18}O = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von m-Xylylalkohol mit wenig Schwefel auf 190° (SZPERL, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 734). — $Kp_{759,8}$: 315—321°.

ω-Acetoxy-m-xylol, [3-Methyl-benzyl]-acetat $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 494). *B.* Beim Kochen von rohem ω-Brom-m-xylol mit wasserfreiem Kaliumacetat in Eisessig (SZPERL, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 733). — Kp_{760}: 226°.

ω'-Brom-ω-äthoxy-m-xylol, Äthyl-[3-brommethyl-benzyl]-äther, 3-Äthoxymethyl-benzylbromid $C_{10}H_{13}OBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phosphortribromid auf m-Xylylenglykol-monoäthyläther in Chloroform unter Eiskühlung (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 239). — Kp_{12}: 140—145°.

13. ***2-Oxy-1.4-dimethyl-benzol, 2-Oxy-p-xylol, 2.5-Dimethyl-phenol, p-Xylenol, 1.4.2-Xylenol*** $C_8H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (H 494; E I 245). *V.* Im Steinkohlen-Urteer (SCHÜTZ, BUSCHMANN, WISSEBACH, *B.* **56**, 1971). Im Kokereiteer (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1066). Im Braunkohlen-Generatorteer (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 167). — *B.* In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von p-Xylol in 0,5 n-Schwefelsäure an einer Bleidioxyd-Anode bei 70° (FICHTER, RINDERSPACHER, *Helv.* **9**, 1099). In geringer Menge bei tagelangem Kochen von 2.5-Dimethyl-phenylazid mit Natrium und Propylalkohol (BERTHO, HÖLDER, *J. pr.* [2] **119**, 184). Beim Behandeln von p-Xylidin in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit bei —8° und Kochen der Diazoniumsalz-Lösung mit Schwefelsäure in Gegenwart von Kupfersulfat (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* **1929**, 2375). — Zur Trennung von Phenol, Kresolen und den isomeren Xylenolen über die Aryloxyessigsäuren oder die Sulfonsäuren vgl. AVENARIUS; Ges. f. Teerverwertung, D.R.P. 447540; *C.* **1927** II, 1918; *Frdl.* **15**, 257; BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1043, 1062; *Fr.* **75**, 289.

(Formel: CH_3, ·OH, CH_3)

Nadeln (aus Wasser). F: 74,9° (SKITA, *B.* **56**, 2238), 75° (Ges. f. Teerverwertung, D.R.P. 447540; *C.* **1927** II, 1918; *Frdl.* **15**, 257). Kp_{760}: 212° (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* **1929**, 2376). Tesla-Luminescenzspektrum von dampfförmigem p-Xylenol: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Ist oberhalb seines Schmelzpunkts mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1491). Sehr schwer löslich in 25%iger, 33%iger und 50%iger Natronlauge (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1044). Extrahierbarkeit aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347.

Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in 2n-Schwefelsäure an einer Bleidioxyd-Anode wenig p-Xylochinon und viel harzartige Produkte (FICHTER, RINDERSPACHER, *Helv.* **9**, 1101). Bei der Druckhydrierung in Eisessig + konz. Salzsäure bei Gegenwart von kolloidem Platin entsteht ein Gemisch von stereoisomeren Formen des 1.4-Dimethyl-cyclohexans und 1.4-Dimethyl-cyclohexanols-(2) (SKITA, *B.* **55**, 142; **56**, 2238). Bei der Einw. von Sulfurylchlorid in Chloroform bildet sich 5-Chlor-2-oxy-p-xylol (LESSER, GAD, *B.* **56**, 977). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1635. Geschwindigkeit der Sulfurierung eines Gemisches mit m-Kresol durch 96%ige Schwefelsäure bei 40° und 80°: CAMPBELL, *Soc.* **121**, 851, 854. Liefert beim Erhitzen mit Methanol in Gegenwart von Aluminiumoxyd auf 412° Hexamethylbenzol in 54%iger Ausbeute (BRINER, PLÜSS, PAILLARD, *Helv.* **7**, 1051). Beim Behandeln mit flüssiger Blausäure in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol bilden sich 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd, 6-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd und Bis-[4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-acetonitril (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* **1929**, 2370). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid auf dem Wasserbad 2'.5'.2''.5''-Tetramethyl-phenolphthalein (THIEL, JUNGFER, *Z. anorg. Ch.* **178**, 53). Beim Erhitzen mit o-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid oder Benzoesäure-o-sulfonsäure-dichlorid in Gegenwart von Zinkchlorid erhält man p-Xylenolsulfonphthalein (p-Xylenolblau; Formel I bzw. II; Syst. Nr. 2725) (COHEN, *Biochem. J.* **16**, 32).

I. (Formel: $C_6H_4 < SO_2 > O$, C, CH_3·, HO·, ·CH_3, CH_3·, ·CH_3, ·OH) II. (Formel: $C_6H_4 \cdot SO_3H$, C, CH_3·, HO·, ·CH_3, CH_3·, ·CH_3, :O)

Gibt bei ½-stdg. Erwärmen mit Millons Reagens in salpetersaurer Lösung eine grüngelbe Färbung (CHAPIN, *J. ind. Eng. Chem.* **12** [1920], 772). Mit Selendioxyd oder Natriumselenit in konz. Schwefelsäure entsteht zunächst eine purpurrote, dann eine grüne Färbung, die allmählich verblaßt (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 812; *C.* **1926** II, 925). Nachweis durch Kupplung mit diazotiertem 4-Nitro-anilin und spektroskopische Untersuchung von schwach alkalischen Lösungen des entstandenen Azofarbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: WALES; PALKIN, *Am. Soc.* **48**, 812. Quantitative Bestimmung durch Titration mit diazotiertem 4-Nitro-anilin: CHAPIN, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 570; *C.* **1920** IV, 337.

NaC_8H_9O. Tafeln. F: 83° (MELDRUM, PATEL, *J. indian chem. Soc.* **5**, 93; *C.* **1928** I, 2388). — KC_8H_9O. Krystalle. F: 35° (M., P.).

2-Methoxy-p-xylol, Methyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-äther, Methyl-p-xylenyl-äther, p-Xylenol-methyläther $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$ (H 494; E I 245). *B.* Beim Behandeln von p-Xylenol mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (MEISENHEIMER, HANSSEN,

WÄCHTEROWITZ, *J. pr.* [2] **119**, 342; CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* **1929**, 2376). — Öl. Kp_{760}: 186—188° (CLEMO, HAWORTH, WALTON); Kp: 189—190° (v. AUWERS, *A.* **422**, 181). $D_4^{12,8}$: 0,9693 (v. AU.). $n_\alpha^{12,8}$: 1,5139; $n_D^{12,8}$: 1,5182; $n_\beta^{12,8}$: 1,5306; $n_\gamma^{12,8}$: 1,5411 (v. AU.). — Liefert in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Acetylchlorid in Petroläther 4-Methoxy-2.5-dimethyl-acetophenon (CLEMO, HAWORTH, WALTON), mit Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff 4-Methoxy-2.5-dimethyl-benzophenon (MEISENHEIMER, HANSSEN, WÄCHTEROWITZ), mit Bernsteinsäureanhydrid in Benzol β-[4-Methoxy-2.5-dimethyl-benzoyl]-propionsäure (CLEMO, HAWORTH, WALTON).

2-Äthoxy-p-xylol, Äthyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-äther, Äthyl-p-xylenyl-äther, p-Xylenol-äthyläther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 495). Kp: 202—203° (v. AUWERS, *A.* **422**, 183). $D_4^{12,65}$: 0,9451. $n_\alpha^{12,65}$: 1,5029; $n_D^{12,65}$: 1,5070; $n_\beta^{12,65}$: 1,5187; $n_\gamma^{12,65}$: 1,5283.

2-Acetoxy-p-xylol, [2.5-Dimethyl-phenyl]-acetat, p-Xylenylacetat $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 495). Kp_{741}: 224° (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 179). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 80—90° 4-Oxy-2.5-dimethyl-acetophenon, wenig 2-Oxy-3.5-dimethyl-acetophenon und andere Produkte (v. AU., B., W.; v. AU., MAUSS, *B.* **61**, 1500, 1505).

Oxalsäure-di-p-xylenylester, Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-oxalat $C_{18}H_{18}O_4 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO-]_2$ (H 495). *B.* Aus 2 Mol p-Xylenol und 1 Mol Oxalylchlorid (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* **54**, 1220).

Oxalsäure-[2.5-dimethyl-phenylester]-chlorid, p-Xylenyl-oxalsäure-chlorid $C_{10}H_9O_3Cl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot COCl$. *B.* Aus p-Xylenol und überschüssigem Oxalylchlorid (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* **54**, 1213, 1220). — Hellgelbes Öl. Kp_{14}: 124°.

Carbamidsäure-[2.5-dimethyl-phenylester], [2.5-Dimethyl-phenyl]-carbamat $C_9H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus p-Xylenol und 1 Mol Carbamidsäurechlorid in Äther (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 167, 168). — Nadeln (aus Petroläther). F: 113—114°; die Schmelze trübt sich bei 162°. Leicht löslich in Benzol, Methanol und siedendem Petroläther.

Allophansäure-[2.5-dimethyl-phenylester], [2.5-Dimethyl-phenyl]-allophanat $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus p-Xylenol und 2 Mol Carbamidsäurechlorid in Äther (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 167, 168). — Nadeln (aus Methanol). F: 203°; die Schmelze trübt sich sofort. Unlöslich in Petroläther, löslich in heißem Benzol und Methanol.

2.5-Dimethyl-phenoxyessigsäure, p-Xylenoxyessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 245). *B.* Aus p-Xylenol beim Schütteln mit Chloressigsäure und gepulvertem Natriumhydroxyd (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1045). — F: 118°. — Das Natriumsalz ist sehr schwer löslich.

5-Chlor-2-oxy-p-xylol, 4-Chlor-p-xylenol C_8H_9OCl, Formel I. *B.* Bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf p-Xylenol in Chloroform (LESSER, GAD, *B.* **56**, 977). —Silbergraue Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 74—75° (korr.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von Schwefeldichlorid in Schwefelkohlenstoff 3.3'-Dichlor-6.6'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenyl-sulfid.

3.5-Dichlor-2-oxy-p-xylol (?), 4.6-Dichlor-p-xylenol (?) $C_8H_8OCl_2$, Formel II. *B.* Beim Sättigen einer wäßr. Lösung von nicht näher beschriebener p-Xylenol-monosulfonsäure mit Chlor (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 314). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84°.

I. (CH3; OH; Cl; CH3) II. (CH3; OH; Cl; Cl; CH3) III. (CH3; Cl; OH; Cl; Cl; CH3) IV. (CH3; OH; Br; NO2; CH3) V. (CH3; SH; CH3)

3.5.6-Trichlor-2-oxy-p-xylol, 3.4.6-Trichlor-p-xylenol $C_8H_7OCl_3$, Formel III. *B.* Bei der Wasserdampfdestillation von diazotiertem 3.5.6-Trichlor-2-amino-p-xylol in Schwefelsäure + Natriumsulfat (BUREŠ, RUBEŠ, *Č. čsl. Lékárn.* **8**, 258; *C.* **1929** I, 507). — Schwach grünliche Nadeln (aus Alkohol, Petroläther oder Eisessig oder durch Sublimation). F: 175°. Löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. — Über ein Quecksilber- und ein Wismut-Salz vgl. B., R.

Methyläther $C_9H_9OCl_3 = (CH_3)_2C_6Cl_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.6-Trichlor-p-xylenol beim Behandeln mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (BUREŠ, RUBEŠ, *Č. čsl. Lékárn.* **8**, 259; *C.* **1929** I, 507). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol + Petroläther). F: 91°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

Äthyläther $C_{10}H_{11}OCl_3 = (CH_3)_2C_6Cl_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4.6-Trichlor-p-xylenol beim Behandeln mit Diäthylsulfat in alkal. Lösung (BUREŠ, RUBEŠ, *Č. čsl. Lékárn.* **8**, 260; *C.* **1929** I, 507). — Krystalle. F: 79°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

Acetat $C_{10}H_9O_2Cl_3 = (CH_3)_2C_6Cl_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.6-Trichlor-p-xylenol und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (BUREŠ, RUBEŠ, *Č. čsl. Lékárn.* **8**, 261; *C.* **1929** I, 507). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 103°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

5-Brom-3-nitro-2-oxy-p-xylol, 4-Brom-6-nitro-p-xylenol $C_8H_8O_3NBr$, Formel IV auf S. 467. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-p-xylenol mit rauchender Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung (v. AUWERS, *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924], 43). — Nadeln (aus Benzin). F: 102—103°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2-Mercapto-p-xylol, 2.5-Dimethyl-phenylmercaptan, Thio-p-xylenol $C_8H_{10}S$, Formel V auf S. 467 (H 497; E I 247).

H 497, Z. 8 v. u. statt „A. ch. [8] **15**, *515)" lies „A. ch. [8]* **15**, *5, 15)".*

5-Chlor-2-mercapto-p-xylol, 4-Chlor-thio-p-xylenol C_8H_9ClS, Formel VI. *B.* Beim Behandeln von 5-Chlor-2-rhodan-p-xylol mit $Na_2S_2O_4$-Lösung bei 40—50° (I. G. Farbenind., D.R.P. 495879; *C.* **1930** II, 1135; *Frdl.* **16**, 450). Beim Erwärmen von 5-Chlor-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure auf 90° (I. G. Farbenind., E. P. 281290, 287858; *C.* **1929** II, 352). — Liefert beim Kochen mit chloressigsaurem Natrium und Natronlauge S-[4-Chlor-2.5-dimethyl-phenyl]-thioglykolsäure.

5-Chlor-2-rhodan-p-xylol, 4-Chlor-2.5-dimethyl-phenylrhodanid C_9H_8NS, Formel VII. *B.* Man behandelt p-Xylidin mit Ammoniumrhodanid und Brom in Methanol bei 15—20° und ersetzt die Aminogruppe durch Chlor nach SANDMEYER (I. G. Farbenind., D.R.P. 495879; *C.* **1930** II, 1135; *Frdl.* **16**, 450). — Krystalle. — Gibt beim Behandeln mit $Na_2S_2O_4$-Lösung bei 40—50° 4-Chlor-thio-p-xylenol.

[4-Chlor-2.5-dimethyl-phenylmercapto]-essigsäure, S-[4-Chlor-2.5-dimethyl-phenyl]-thioglykolsäure $C_{10}H_{11}O_2ClS$, Formel VIII (E I 247). *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-thio-p-xylenol mit chloressigsaurem Natrium und Natronlauge (I. G. Farbenind.,

VI. (CH3, SH, Cl, CH3) VII. (CH3, S·CN, Cl, CH3) VIII. (CH3, S·CH2·CO2H, Cl, CH3) IX. (O2N, CH3, ·S·S·, H3C, NO2, CH3, CH3)

D.R.P. 495879; *C.* **1930** II, 1135; *Frdl.* **16**, 450). Man behandelt p-Xylidin mit Ammoniumrhodanid und Brom in Methanol bei 15—20°, erhitzt mit Zinkstaub und Natronlauge, fügt eine alkal. Lösung von Chloressigsäure hinzu und ersetzt die Aminogruppe durch Chlor nach SANDMEYER (I. G. Farbenind.). — F: 96°.

3.3'-Dinitro-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenyldisulfid $C_{16}H_{16}O_4N_2S_2$, Formel IX. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 6-Nitro-2-amino-p-xylol mit Natriumdisulfid und nachfolgenden Erwärmen mit Wasser (MOUFOER, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 1002; *C.* **1925** I, 2487). — Nicht rein erhalten. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) und aufeinanderfolgenden Behandeln mit Kalilauge und Phosphorpentachlorid 6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid.

2.5-Dimethyl-triphenyltelluroniumhydroxyd, Diphenyl-p-xylenyl-telluronium-hydroxyd $C_{20}H_{20}OTe = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot Te(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von Diphenyltelluriddichlorid in trocknem Toluol mit überschüssigem 2.5-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid in Äther und Umsetzen des entstandenen Salzgemisches mit Kaliumjodid in wäßr. Lösung (LEDERER, *B.* **53**, 1433, 1435, 1440). — **Chlorid** $C_{20}H_{19}Te \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 210—211°. — **Bromid** $C_{20}H_{19}Te \cdot Br$. Säulen (aus Alkohol + Äther) vom Schmelzpunkt 220—221°; Krystalle (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 207—208°. Leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in siedendem Wasser. — **Jodid** $C_{20}H_{19}Te \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 213—214°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Wasser. — $C_{20}H_{19}Te \cdot Cl + HgCl_2$. Säulen (aus Alkohol). F: ca. 176° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. — $C_{20}H_{19}Te \cdot Br + HgBr_2$. Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 178—180°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig. — $C_{20}H_{19}Te \cdot I + HgI_2$. Blaßgelb, amorph. F: ca. 110°. — **Pikrat** $C_{20}H_{19}Te \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Säulen (aus Alkohol). F: 170—171°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

14. *ω-Oxy-p-xylol, 1-Methyl-4-oxymethyl-benzol, p-Tolylcarbinol, 4-Methyl-benzylalkohol, p-Xylylalkohol* $C_8H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 498; E I 248). *B.* Bei der Verseifung von ω-Chlor-p-xylol (STEPHEN, SHORT, GLADDING, *Soc.* **117**, 520; OLIVIER, *R.* **41**, 306). Neben p-Xylylamin bei der elektrolytischen Reduktion von p-Toluylsäureamid in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° (KINDLER, *Ar.* **1927**, 401). Beim Behandeln von p-Xylylamin mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure und Erwärmen auf dem Wasserbad (SHOESMITH, SLATER, *Soc.* **125**, 2280). Aus p-Toluylaldehyd bei der Einw. von gärender untergäriger Hefe (BEHRENS, IWANOW, *Bio. Z.* **169**, 479). — *Darst.* Man behandelt p-Toluylaldehyd mit Formaldehyd und Kaliumhydroxyd in Methanol bei 60—70°; Ausbeute ca. 90% (DAVIDSON, WEISS, *Org. Synth.* **18** [1938], 79). — Nadeln (aus Heptan). F: 58,5—59,5° (SZPERL, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 736), 60° (SHOE., SLA.), 61° (D., W.). Kp: 217° (korr.) (K.); Kp_{20}: 116—118° (D., W.). — Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff bei 40° (OLIVIER) oder beim Behandeln mit überschüssigem Phosphortrichlorid (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1928**, 1279) ω-Chlor-p-xylol. Liefert bei längerem Erhitzen mit 1 Atom Schwefel in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 190—200° p-Toluylaldehyd, p-Toluylsäure, 4.4′-Dimethyl-stilben und violett fluorescierende Krystalle vom Schmelzpunkt 230—240° (SZPERL). — Das Phenylurethan schmilzt bei 78,5—79° (korr.) (KINDLER).

ω-Acetoxy-p-xylol, [4-Methyl-benzyl]-acetat $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 498; E I 248). *B.* Beim Kochen von ω-Brom-p-xylol mit wasserfreiem Kaliumacetat in Eisessig (SZPERL, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 736; INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1928**, 1279). — Kp_{755}: 231—232° (Sz.); Kp_{18}: 121—123° (STEPHEN, SHORT, GLADDING, *Soc.* **117**, 520).

Carbamidsäure-[4-methyl-benzylester], [4-Methyl-benzyl]-carbamat $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus p-Xylylalkohol und Carbamidsäurechlorid in Äther (I. G. Farbenind., D.R.P. 448694; *C.* **1927** II, 2115; *Frdl.* **15**, 1509). — Nadeln (aus Wasser). F: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther.

ω′-Brom-ω-äthoxy-p-xylol, Äthyl-[4-brommethyl-benzyl]-äther, 4-Äthoxymethyl-benzylbromid $C_{10}H_{13}OBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phosphortribromid auf p-Xylylenglykol-monoäthyläther in Chloroform unter Eiskühlung (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 236). — Nicht rein erhalten. Kp_{13}: ca. 148°.

ω′-Brom-ω-phenoxy-p-xylol, Phenyl-[4-brommethyl-benzyl]-äther, 4-Phenoxymethyl-benzylbromid $C_{14}H_{13}OBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Xylylenglykol-monophenyläther und Phosphortribromid in kaltem Chloroform (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 234). — Kp_{13}: 210°. — Greift die Augenschleimhaut stark an. [MATERNE]

4. Oxy-Verbindungen $C_9H_{12}O$.

1. *2-Oxy-1-propyl-benzol, 2-Propyl-phenol* $C_9H_{12}O = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 499; E I 248). *B.* Neben anderen Produkten durch Erhitzen von Phenol mit Propylalkohol in Gegenwart von Aluminiumoxyd im Autoklaven auf 380—400° (IPATJEW, ORLOW, PETROW, Ж. **59**, 542; *C.* **1928** I, 1023). Zur Bildung durch Hydrieren von 2-Allyl-phenol nach CLAISEN (*A.* **418**, 88; E I 248) vgl. ROSENMUND, SCHULZ, *Ar.* **1927**, 314. — Extrahierbarkeit von 2-Propyl-phenol aus alkal. Lösungen durch Äther bei ca. 15°: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347. — Liefert bei der Kalischmelze Salicylsäure (I., O., P.). Gibt bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig ein Gemisch von viel cis- und wenig trans-1-Propyl-cyclohexanol-(2) und Propylcyclohexan (VAVON, *Bl.* [4] **39**, 671; V., ANZIANI, *Bl.* [4] **41**, 1640). Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 4-Oxy-3-propyl-acetophenon (R., SCH.).

2. *3-Oxy-1-propyl-benzol, 3-Propyl-phenol* $C_9H_{12}O = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

3-Methoxy-1-propyl-benzol, Methyl-[3-propyl-phenyl]-äther $C_{10}H_{14}O = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 500). *B.* Aus Äthylenglykol-bis-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-äther und Natrium in absol. Alkohol erst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (THOMS, HEYNEN, Festschrift für A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 217, 219; *C.* **1927** I, 2729; PFAU, *Helv.* **11**, 879). — Flüssigkeit von intensivem safrolähnlichem Geruch. Kp_{20}: 100—115° (TH., H.); Kp_4: 79—80° (PF.).

3. *4-Oxy-1-propyl-benzol, 4-Propyl-phenol* $C_9H_{12}O = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 500; E I 249). *B.* Aus 4-Propenyl-phenol beim Erhitzen zum Sieden und folgenden Destillieren unter gewöhnlichem Druck (v. BRAUN, *A.* **472**, 73). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan mit Salzsäure auf 100° (v. B.). — Kp_{24}: 120° (v. B.). — Extrahierbarkeit von 4-Propyl-phenol aus alkal. Lösungen durch Äther bei ca. 15°: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347. — Desinfizierende Wirkung: TILLEY, SCHAFFER, *C.* **1927** II, 958.

4-Methoxy-1-propyl-benzol, Methyl-[4-propyl-phenyl]-äther, Dihydroanethol $C_{10}H_{14}O = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 500; E I 249). *B.* Aus 4-Methoxy-1-butyl-benzol beim Erhitzen auf 310—320° im mit Stickstoff gefüllten Rohr, neben anderen Produkten (SKRAUP, NIETEN, *B.* **57**, 1296, 1305). — Kp_{760}: 212—213°; Kp_{20}: 104—107°. — Bleibt beim Erhitzen auf 310—320° im Rohr unverändert.

x.x.1¹.1²-Tetrachlor-4-methoxy-1-propyl-benzol, x.x-Dichlor-4-methoxy-1-[α.β-dichlor-propyl]-benzol, x.x-Dichlor-anetholdichlorid $C_{10}H_{10}OCl_4 = CH_3\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Anethol mit 6 Mol Sulfurylchlorid (DURRANS, *Soc.* **123**, 1428). — Fast geruchlose Krystalle. F: 70,5°. Kp_{17}: 191°. — Liefert beim Kochen mit 1n-alkoh. Natronlauge eine Verbindung $C_{10}H_9OCl_3$ (F: 36°; Kp_{20}: 164°). Verliert beim Kochen mit alkoh. Silbernitrat-Lösung 1 Atom Chlor.

x.x.1².1³-Tetrachlor-4-methoxy-1-propyl-benzol, x.x-Dichlor-4-methoxy-1-[β.γ-dichlor-propyl]-benzol $C_{10}H_{10}OCl_4 = CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Chavicolmethyläther mit 4 Mol Sulfurylchlorid (DURRANS, *Soc.* **123**, 1428). — Flüssigkeit, die bei —15° nicht erstarrt. Kp_{13}: 199°.

4-Methoxy-1-[α.β-dibrom-propyl]-benzol, Anetholdibromid $C_{10}H_{12}OBr_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 500; E I 249). *B.* Neben Anetholbromhydrin bei der Einw. von Brom-Kaliumbromid-Lösung auf eine Suspension von Anethol in Wasser bei Zimmertemperatur (READ, REID, *Soc.* **1928**, 1489). — Über die Einw. von siedendem absolutem Alkohol vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **33** I, 112. Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff 5-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-oxazolidon-(2)-imid, das beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150° in 5-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-oxazolidon-(2) übergeht (TAKEDA, KURODA, *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 467, S. 1, 3; *C.* **1921** I, 789).

4. ***[α-Oxy-propyl]-benzol, Äthylphenylcarbinol, 1-Oxy-1-phenyl-propan, 1-Phenyl-propanol-(1)*** $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-Äthylphenylcarbinol*** $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$ (E I 250). $[\alpha]_D^{20}$: +34,8° (Äther; c = 8) (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 362). — Liefert beim Sättigen mit Bromwasserstoff bei 0° linksdrehendes Äthylphenylbrommethan.

b) ***Linksdrehende Form, l-Äthylphenylcarbinol*** $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$ (E I 250). *B.* Aus dl-Äthylphenylcarbinol über den sauren Phthalsäureester und dessen Strychninsalz (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 358). — Kp_{15}: ca. 119—120°. $[\alpha]_D^{20}$: —55,5° (Äther(?); c = 10). — Gibt bei der Einw. von Thionylchlorid linksdrehendes Äthylphenylchlormethan.

c) ***Derivat eines Äthylphenylcarbinols unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

[α-Mercapto-propyl]-benzol, 1-Mercapto-1-phenyl-propan, Äthyl-phenyl-methylmercaptan $C_9H_{12}S = C_6H_5\cdot CH(SH)\cdot C_2H_5$. Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Kochen von linksdrehendem Äthylphenylchlormethan mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 378). — Kp_{15}: 103—104°. $[\alpha]_D^{20}$: +45,2° (Äther; c = 5). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in wäßr. Aceton linksdrehende Äthyl-phenyl-methansulfonsäure.

d) ***Inaktive Form, dl-Äthylphenylcarbinol*** $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$ (H 502; E I 250). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Äthylbenzyläther mit Natrium im Wasserstoffstrom auf 130—210° (SCHORIGIN, *B.* **57**, 1635). Durch Umsetzen von Natriumäthyl und Benzaldehyd in Toluol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (SCHLUBACH, GOES, *B.* **55**, 2902). Zur Bildung aus Benzaldehyd und Äthylmagnesiumhalogeniden vgl. MEISENHEIMER, *A.* **442**, 186; **446**, 80; HESS, RHEINBOLDT, *B.* **54**, 2054. Aus Propionaldehyd und Phenylmagnesiumbromid in Äther (MEI., *A.* **442**, 190, 203; **446**, 80). — Kp_{17}: 105—106° (STEPHENS, *Am. Soc.* **50**, 189); Kp_{15}: 106—108° (NORRIS, CORTESE, *Am. Soc.* **49**, 2645); Kp_{14}: 103° (VERNIMMEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 98; *C.* **1924** II, 1341). D_{15}^{15}: 1,0068; D_4^{20}: 1,0056 (V.); D_4^{20}: 0,9915 (N., C.). n_D^{20}: 1,5257 (V.); n_D^{20}: 1,5124 (N., C.).

Läßt sich über den sauren Phthalsäureester und dessen Strychninsalz in die optischen Antipoden spalten (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 358). Beim Erhitzen in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf ca. 100° entsteht neben geringen Mengen ungesättigter Produkte eine Flüssigkeit vom Kp_{12}: 158—160° (STEPHENS, *Am. Soc.* **50**, 189). Beim Leiten über Infusorienerde bei 300—400° entsteht Propenylbenzol (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] **8**, 303). Bei längerem Erhitzen im Vakuum auf 90° in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure bildet sich α.α'-Diphenyl-dipropyläther (VERNIMMEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 99; *C.* **1924** II, 1341). Liefert bei der Oxydation mit trocknem Sauerstoff bei ca. 100° eine Flüssigkeit vom Kp_{12}: 158—160°, wenig Benzoesäure und Äthylphenylketon (ST.). Liefert mit Phenol bei Gegenwart

von Aluminiumchlorid in Petroläther unterhalb 25° 1-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-propan (HUSTON, LEWIS, GROTEMUT, *Am. Soc.* **49**, 1367). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid entsteht Propenylbenzol (SPÄTH, KOLLER, *B.* **58**, 1269). Liefert beim Kochen mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther oder beim Zusammenschmelzen mit 4-Nitro-benzoylchlorid auf dem Wasserbad [α-Chlor-propyl]-benzol und geringe Mengen Äthylphenylcarbinol-[4-nitro-benzoat] (MEISENHEIMER, *A.* **442**, 193). Geschwindigkeit der Reaktion mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther bei 25°: NORRIS, CORTESE, *Am. Soc.* **49**, 2648; N., *Ph. Ch.* **130**, 668; MEI., SCHMIDT, *A.* **475**, 160. Liefert beim Erwärmen mit Äthylmagnesiumbromid oder -jodid in Benzol Propenylbenzol (MEI., *A.* **442**, 199). Beim Eintragen von Äthylphenylcarbinol in eine Lösung von 1 Mol Äthylmagnesiumjodid in Äther entsteht die Verbindung $IMgO\cdot C_9H_{11}+(C_2H_5)_2O$ (MEI., *A.* **442**, 199). — Über Bestimmung neben Benzylalkohol durch Veresterung mit 4-Nitro-benzoylchlorid vgl. MEISENHEIMER, *A.* **446**, 81; MEI., SCHMIDT, *A.* **475**, 176.

$IMgO\cdot C_9H_{11}+(C_2H_5)_2O$. *B.* Beim Eintragen von Äthylphenylcarbinol in eine äquimolekulare Äthylmagnesiumjodid-Lösung in Äther (MEISENHEIMER, *A.* **442**, 199). Dieselbe Verbindung scheint aus Benzaldehyd und 1 Mol Äthylmagnesiumjodid in Äther unter Kühlung zu entstehen (MEI.). Niederschlag. Gibt den Äther im Vakuum sehr langsam ab. Verhalten beim Kochen mit Benzol: MEI.

[α-Äthoxy-propyl]-benzol, Äthyl-[α-phenyl-propyl]-äther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylphenylcarbinol bei der Einw. von Diäthylsulfat und Natriumhydroxyd (NELSON, COLLINS, *Am. Soc.* **46**, 2263). Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion eines Gemisches von Benzaldehyd, Triäthylamin und Äthyljodid an einer Kupfer-Kathode (N., C., *Am. Soc.* **46**, 2256, 2263). — Bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp_{20}: 85—90°; Kp_{15}: 80—85°.

Bis-[α-phenyl-propyl]-äther, α.α'-Diphenyl-dipropyläther $C_{18}H_{22}O = [C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)]_2O$ (E I 250). *B.* Bei längerem Erhitzen von Äthylphenylcarbinol im Vakuum auf 90° in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure (VERNIMMEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 99; *C.* **1924** II, 1341). — Kp_{14}: 164°. D_0^0: 1,0175; D_{20}^{20}: 1,0043. n_α^{20}: 1,5374; n_D^{20}: 1,5420; n_β^{20}: 1,5532.

[α-Acetoxy-propyl]-benzol, [α-Phenyl-propyl]-acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 502). D_4^{16}: 1,0323; n_D^{16}: 1,4967 (OLSSON, *Ph. Ch.* **133**, 234). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Natronlauge bei 20°: O.

Äthyl-[α-phenyl-propyl]-carbonat $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Äthylphenylcarbinol bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1345). — Kp_{14}: 131—133°. n_D^{21}: 1,4858.

[α-Phenyl-propyl]-carbamat, Äthylphenylcarbinolurethan $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln von Äthylphenylcarbinol mit Phosgen und Dimethylanilin in Toluol bei 0° und Umsetzen des erhaltenen Chlorids mit Ammoniak (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] **27**, 860). — Blättchen (aus 60%igem Alkohol oder aus Benzol + Petroläther). F: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in kaltem Wasser zu 0,09%, unlöslich in Petroläther, ziemlich leicht löslich in Olivenöl.

[γ-Chlor-α-oxy-propyl]-benzol, [β-Chlor-äthyl]-phenyl-carbinol, 3-Chlor-1-oxy-1-phenyl-propan $C_9H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (H 502; E I 250). Liefert mit Natriumbenzoat und Kaliumjodid bei 180° Benzoesäure-[γ-oxy-γ-phenyl-propylester] (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **27**, 557).

[γ-Chlor-α-methoxy-propyl]-benzol, 3-Chlor-1-methoxy-1-phenyl-propan $C_{10}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (E I 250). *B.* Aus Methyl-[α.γ-dichlor-propyl]-äther und Phenylmagnesiumbromid in Äther (DULIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 585). — Kp_{12}: 110°. D^{20}: 1,097. n_D^{20}: 1,5222.

[γ-Chlor-α-äthoxy-propyl]-benzol, 3-Chlor-1-äthoxy-1-phenyl-propan $C_{11}H_{15}OCl = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Äthyl-[α.γ-dichlor-propyl]-äther und Phenylmagnesiumbromid in Äther (DULIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 586). — Öl von durchdringendem Geruch. Kp_{11}: 120°. D^{20}: 1,066. n_D^{20}: 1,5150.

[γ-Chlor-α-propyloxy-propyl]-benzol, 3-Chlor-1-propyloxy-1-phenyl-propan $C_{12}H_{17}OCl = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DULIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 587). — Öl von starkem Geruch. Kp_{12}: 130°. D^{20}: 1,044. n_D^{20}: 1,5049.

[γ-Chlor-α-isobutyloxy-propyl]-benzol, 3-Chlor-1-isobutyloxy-1-phenyl-propan $C_{13}H_{19}OCl = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CH_2Cl)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DULIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 587). — Kp_{11}: 137°. D^{20}: 1,024. n_D^{20}: 1,5012.

[γ-Chlor-α-isoamyloxy-propyl]-benzol, 3-Chlor-1-isoamyloxy-1-phenyl-propan $C_{14}H_{21}OCl = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2Cl) \cdot O \cdot C_5H_{11}$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (DULIÈRE, Bl. [4] 35, 587). — Kp_{13}: 145°. D^{20}: 1,019. n_D^{20}: 1,5021.

4-Brom-1-[α-oxy-propyl]-benzol, Äthyl-[4-brom-phenyl]-carbinol $C_9H_{11}OBr = C_6H_4Br \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. B. Aus 4-Brom-phenylmagnesiumbromid und Propionaldehyd in Äther (QUELET, Bl. [4] 45, 90). Aus 4-Brom-benzaldehyd und Äthylmagnesiumbromid (QU., Bl. [4] 45, 91; ZIEGLER, TIEMANN, B. 55, 3415). — Lauchartig riechendes, viscoses Öl. Schmeckt zunächst süß, dann brennend (Z., T.). Kp_{13}: 140—142° (QU.); Kp_{11}: 138° bis 139° (Z., T.). $D_4^{16,4}$: 1,4084; D_4^{20}: 1,404 (Z., T.); D_4^{19}: 1,405 (QU.). $n_\alpha^{16,4}$: 1,5578; $n_D^{16,4}$: 1,5623; $n_\beta^{16,4}$: 1,5751; $n_\gamma^{16,4}$: 1,5858; n_D^{20}: 1,5607 (Z., T.); n_D^{19}: 1,561 (QU.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumdisulfat auf 150° 4-Brom-1-propenyl-benzol (Z., T.).

Das Phenylurethan schmilzt bei 102° (QUELET, Bl. [4] 45, 90).

[β-Brom-α-oxy-propyl]-benzol, [α-Brom-äthyl]-phenyl-carbinol, 2-Brom-1-oxy-1-phenyl-propan $C_9H_{11}OBr = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CH_3$ (H 502). B. Aus Propenylbenzol und gesättigtem Bromwasser (FOURNEAU, PUYAL, An. Soc. Españ. 20, 398; C. 1924 I, 1364; vgl. F., KANAO, Bl. [4] 35, 619, 620). — Kp_{25}: 145—155° (F., P.).

[β-Brom-α-methoxy-propyl]-benzol, 2-Brom-1-methoxy-1-phenyl-propan $C_{10}H_{13}OBr = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHBr \cdot CH_3$. B. Aus α.β-Dibrom-α-methoxy-propan und Phenylmagnesiumbromid in Äther (SPÄTH, GÖHRING, M. 41, 325). Bei der Einw. von Bromtrinitromethan auf eine eisgekühlte methylalkoholische Lösung von Propenylbenzol (SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, LÜBKE, B. 55, 2099). Durch Erhitzen von 1.2-Dibrom-1-phenyl-propan mit absol. Methanol im Rohr auf 100° (SP., KOLLER, B. 58, 1269). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 125—126° (SP., G.); Kp_{10}: 119—121° (SP., K.); Kp_{12}: 110—111° (korr.) (SCH., B., L.). — Liefert bei längerem Erhitzen mit wasserfreiem Methylamin im Rohr auf 100° (SP., G.) oder mit methylalkoholischem Methylamin auf 135° (SP., K.) 2-Methylamino-1-methoxy-1-phenyl-propan und andere Produkte.

[β-Brom-α-äthoxy-propyl]-benzol, 2-Brom-1-äthoxy-1-phenyl-propan $C_{11}H_{15}OBr = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CHBr \cdot CH_3$. B. Durch Einw. von Bromtrinitromethan auf eine eisgekühlte alkoholische Lösung von Propenylbenzol (SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, LÜBKE, B. 55, 2102). — Öl. Kp_{12}: 119—120°.

[β-Brom-α-formyloxy-propyl]-benzol, 2-Brom-1-formyloxy-1-phenyl-propan $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CHO) \cdot CHBr \cdot CH_3$. B. Aus Propenylbenzol, Bromtrinitromethan und Ameisensäure unter Zusatz von Harnstoff (SCHMIDT, SCHUMACHER, ASMUS, B. 56, 1241). — Öl. Kp_1: 104°.

[β-Nitro-α-oxy-propyl]-benzol, [α-Nitro-äthyl]-phenyl-carbinol, 2-Nitro-1-oxy-1-phenyl-propan $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. B. Bei 5-tägigem Schütteln von Benzaldehyd mit Nitroäthan in starker Kaliumdicarbonat-Lösung (NAGAI, KANAO, A. 470, 158, 162; K., J. pharm. Soc. Japan 1927, Nr. 540, S. 18; C. 1927 I, 2539). — Gelbliches Öl von aromatischem Geruch. Kp_4: 123—124° (N., K.; K.). D^{15}: 1,178 (K.). Löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser (N., K.). — Die Lösung in Alkohol liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und 25%iger Essigsäure unter Kühlung 1-Oxy-2-hydroxylamino-1-phenyl-propan (N., K.). Bei der Reduktion mit Eisenspänen und 30%iger Schwefelsäure in Alkohol unterhalb 45° oder mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol bei 45° entstehen dl-Norephedrin und dl-Norpseudoephedrin (N., K.; K., J. pharm. Soc. Japan 48, 124; C. 1929 I, 240). Beim Eintragen von Zinkstaub und 50%iger Essigsäure in ein Gemisch von 2-Nitro-1-oxy-1-phenyl-propan und Formaldehyd in Wasser unter Kühlung und Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Kupfersulfat-Lösung auf 50° entstehen dl-N-Methyl-ephedrin und dl-N-Methyl-pseudoephedrin (N., K.).

5. ***[β-Oxy-propyl]-benzol, Methylbenzylcarbinol, β-Phenyl-isopropylalkohol, 2-Oxy-1-phenyl-propan, 1-Phenyl-propanol-(2)*** $C_9H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-Methylbenzylcarbinol*** $C_9H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (E I 251). D_4^{25}: 0,9877; n_D^{25}: 1,5194 (PHILLIPS, Soc. 123, 24). Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz im 1 dm-Rohr für λ = 546,1 mμ zwischen 16° (+32,8°) und 31° (+33,3°): PH., Soc. 123, 24, 57.

E I 251, Z. 23 v. o. hinter „Brucinsalz" füge ein „oder Strychninsalz".
Z. 25 v. o. hinter „$[\alpha]_D^{20}$": füge ein „+26,55° (unverd.)".
Z. 26 v. o. statt „1124" lies: „1122".

Methyläther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_3$. B. Aus dem Kaliumsalz des d-Methylbenzylcarbinols und Methylbromid oder -jodid in siedendem Äther oder Benzol

(PHILLIPS, *Soc.* 123, 26). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 85°. D_4^t zwischen 25° (0,9314) und 131,5° (0,8392): PH. n_D^{25}: 1,4909; Brechungsindices bei 25° zwischen λ = 643,8 mμ (1,4875) und λ = 435,8 mμ (1,5082): PH. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +4,58°; $[\alpha]_{435,8}^{20}$: +10,80° (unverd.); $[\alpha]_D^{17}$: +2,8° (Alkohol; c = 5), +36,2° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 18° und 120° für λ = 643,8—435,8 mμ und der Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Alkohol für λ = 589,3—435,8 mμ bei 17°: PH.

Äthyläther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des d-Methylbenzylcarbinols und durch Einw. von Äthylbromid oder -jodid in siedendem Äther oder Benzol (PHILLIPS, *Soc.* 123, 26, 46) oder von p-Toluolsulfonsäureäthylester in Benzol (PH., *Soc.* 123, 46, 56). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{19}: 93° (PH., *Soc.* 123, 25). D_4^t zwischen 20° (0,9203) und 144,5° (0,8145): PH., *Soc.* 123, 27, 29. n_D^{25}: 1,4875; Brechungsindices bei 25° zwischen λ = 643,8 mμ (1,4842) und λ = 435,8 mμ (1,5047): PH., *Soc.* 123, 25. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +17,78°; $[\alpha]_{435,8}^{20}$: +44,34° (unverd.); $[\alpha]_D^{17}$: +19,7° (Alkohol; c = 5), +44,4° (Schwefelkohlenstoff; c = 5) (PH., *Soc.* 123, 29, 31). Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen 19° und 140° für λ = 643,8—435,8 mμ und der Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Alkohol für λ = 589,3—435,8 mμ bei 17°: PH., *Soc.* 123, 27, 29, 31.

Propyläther $C_{12}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (PHILLIPS, *Soc.* 123, 26). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 103°. D_4^t zwischen 20° (0,9132) und 120° (0,8312): PH. n_D^{25}: 1,4818; Brechungsindices bei 25° zwischen λ = 643,8 mμ (1,4787) und λ = 435,8 mμ (1,4987): PH. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +17,78°; $[\alpha]_{435,8}^{20}$: +44,63° (unverd.); $[\alpha]_D^{17}$: +21,1° (Alkohol; c = 5), +42,8° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen 20° und 120° für λ = 643,8—435,8 mμ und der Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Alkohol für λ = 589,3—435,8 mμ bei 17°: PH.

Butyläther $C_{13}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (PHILLIPS, *Soc.* 123, 26). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 115°. D_4^t zwischen 20° (0,9032) und 140° (0,8080): PH. n_D^{25}: 1,4791; Brechungsindices bei 25° zwischen λ = 643,8 mμ (1,4761) und λ = 435,8 mμ (1,4949): PH. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +19,42°; $[\alpha]_{435,8}^{20}$: +48,22° (unverd.); $[\alpha]_D^{17}$: +25,3° (Alkohol; c = 5), +42,7° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen 20° und 140° für λ = 643,8—435,8 mμ und der Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Alkohol für λ = 589,3—435,8 mμ bei 17°: PH.

n-Amyläther $C_{14}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methyläther (PHILLIPS, *Soc.* 123, 26). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 127°. D_4^t zwischen 20° (0,8938) und 141° (0,7994): PH. n_D^{25}: 1,4761; $n_{546,1}^{25}$: 1,4787; $n_{435,8}^{25}$: 1,4913. $[\alpha]_D^{20}$: +22,75° (unverd.); $[\alpha]_D^{17}$: +25,6° (Alkohol; c = 5), +41,5° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen 20° und 140° für λ = 589,3—435,8 mμ und der Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Alkohol für λ = 589,3—435,8 mμ bei 17°: PH.

n-Hexyläther $C_{15}H_{24}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methyläther (PHILLIPS, *Soc.* 123, 26). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 137°. D_4^t zwischen 20° (0,8917) und 140° (0,7990): PH. n_D^{25}: 1,4756; $n_{546,1}^{25}$: 1,4783; $n_{435,8}^{25}$: 1,4905. $[\alpha]_D^{20}$: +22,83° (unverd.); $[\alpha]_D^{17}$: +25,5° (Alkohol; c = 5), +41,2° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen 20° und 140° für λ = 589,3—435,8 mμ und der Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff für λ = 589,3—435,8 mμ bei 17°: PH.

n-Heptyläther $C_{16}H_{26}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methyläther (PHILLIPS, *Soc.* 123, 26). — Flüssigkeit. Kp_{19}: 156°. D_4^t zwischen 20° (0,8862) und 140° (0,8005): PH. n_D^{25}: 1,4750; Brechungsindices bei 25° zwischen λ = 643,8 mμ (1,4722) und λ = 435,8 mμ (1,4895): PH. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +18,10°; $[\alpha]_{435,8}^{20}$: +44,26° (unverd.); $[\alpha]_D^{17}$: +24,8° (Alkohol; c = 5), +38,1° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen 19° und 140° für λ = 643,8—435,8 mμ und der Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff für λ = 589,3—435,8 mμ bei 17°: PH.

n-Octyläther $C_{17}H_{28}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methyläther (PHILLIPS, *Soc.* 123, 26). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 170°. D_4^t zwischen 20° (0,8850) und 142° (0,7981): PH. n_D^{25}: 1,4748; Brechungsindices bei 25° zwischen λ = 643,8 mμ (1,4720) und λ = 435,8 mμ (1,4892): PH. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +17,29°; $[\alpha]_{435,8}^{20}$: +42,56° (unverd.); $[\alpha]_D^{17}$: +24,2° (Alkohol; c = 5), +37,9° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen 20° und 140° für λ = 643,8—435,8 mμ und der Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff für λ = 589,3—435,8 mμ bei 17°: PH.

n-Nonyläther $C_{18}H_{30}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methyläther (PHILLIPS, *Soc.* 123, 26). — Flüssigkeit. Kp_1: 126°. D_4^t zwischen 20° (0,8855) und 143° (0,7989): PH. n_D^{25}: 1,4747; $n_{546,1}^{25}$: 1,4773; $n_{435,8}^{25}$: 1,4889. $[\alpha]_D^{20}$: +20,78° (unverd.); $[\alpha]_D^{17}$: +24,4° (Alkohol; c = 5), +37,5° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen 20° und 140° für λ = 589,3—435,8 mμ und der Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff für λ = 589,3—435,8 mμ bei 17°: PH.

Formiat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von d-Methylbenzylcarbinol mit wasserfreier Ameisensäure in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (PICKARD, KENYON, HUNTER, *Soc.* **123**, 9, 10). — Penetrant riechende Flüssigkeit. Kp_{19}: 108—110°. D_4^t zwischen 20° (1,0276) und 152° (0,9099): P., K., H. $n_D^{24,5}$: 1,4975; Brechungsindices bei 24,5° zwischen λ = 670,8 mμ (1,4930) und λ = 435,8 mμ (1,5251): P., K., H. $[\alpha]_D^{20}$: —4,73° (unverd.); $[\alpha]_D^{17}$: —0,15° (Alkohol; c = 5,6), —1,65° (Schwefelkohlenstoff: c = 5,4). Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen 15° und 125° für λ = 589,3 mμ bis 43,5 mμ und der Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Alkohol für λ = 589,3—435,8 mμ bei 17°: P., K., H.

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 251). *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf d-Methylbenzylcarbinol (PHILLIPS, *Soc.* **123**, 48). — $\alpha_{546,1}^{25}$: +7,13° (unverd.; l = 1 dm).

b) ***Linksdrehende Form, l-Methylbenzylcarbinol*** $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (E I 251). Kp_{21}: 108° (PHILLIPS, *Soc.* **123**, 57). $\alpha_{546,1}^{16}$: —30,90° (unverd.; l = 1 dm); $\alpha_{546,1}^{23}$: —32,18° (unverd.; l = 1 dm) (PH., *Soc.* **123**, 26, 57).

E I 251, Z. 18 v. o. statt „B. Aus dl-Methylbenzylcarbinol... (PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, *1124*)" *lies „Zur Bildung vgl.* PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, *1124*".

Äthyläther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus rechtsdrehendem p-Toluolsulfonsäure-[α-benzyl-äthyl]-ester (aus d-Methylbenzylcarbinol) beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (PHILLIPS, *Soc.* **123**, 46, 57). Als Nebenprodukt beim Kochen von rechtsdrehendem p-Toluolsulfonsäure-[α-benzyl-äthyl]-ester mit geschmolzenem Kaliumacetat in Alkohol (PH.). — Kp_{20}: 92—94°. $D_4^{19,5}$: 0,9177. n_D^{20}: 1,4878. $\alpha_{546,1}^{25}$: —19,90° (unverd.; l = 1 dm).

Phenyläther $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz von optisch unreinem l-Methylbenzylcarbinol beim Kochen mit p-Toluolsulfonsäurephenylester in Benzol (PHILLIPS, *Soc.* **123**, 59). Beim Kochen von linksdrehendem p-Toluolsulfonsäure-[α-benzyl-äthyl]-ester (aus optisch unreinem l-Methylbenzylcarbinol) mit Natriumphenolat in Alkohol (PH., *Soc.* **123**, 59). — Kp_{14}: 156—157°. D_4^{20}: 1,0288. n_D^{20}: 1,5573. $\alpha_{546,1}^{18}$: +14,12° (unverd.; l = 1 dm).

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von rechtsdrehendem p-Toluolsulfonsäure-[α-benzyl-äthyl]-ester (aus d-Methylbenzylcarbinol) mit geschmolzenem Kaliumacetat in Alkohol (PHILLIPS, *Soc.* **123**, 47, 57). — Kp_{18}: 112—114°. $D_4^{24,5}$: 0,9978. n_D^{24}: 1,4881. $\alpha_{546,1}^{25}$: —7,06° (unverd.; l = 1 dm).

c) ***Inaktive Form, dl-Methylbenzylcarbinol*** $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (H 503; E I 251). *B.* Durch Umsetzung von Phenylacetaldehyd mit Methylmagnesiumbromid in Äther (v. AUWERS, JORDAN, *Bio. Z.* **144**, 41). — Kp_{11}: 101—102°. $D_4^{14,5}$: 0,9988. $n_\alpha^{14,5}$: 1,5202; $n_D^{14,5}$: 1,5243; $n_\beta^{14,5}$: 1,5345; $n_\gamma^{14,5}$: 1,5436.

[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-benzol, Chlormethyl-benzyl-carbinol, 3-Chlor-2-oxy-1-phenyl-propan $C_9H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ (H 503). Liefert mit Natriumbenzoat und Kaliumjodid bei 180° Benzoesäure-[β-oxy-β'-phenyl-isopropylester] und andere Produkte (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **27**, 553, 556).

[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-benzol, Trichlormethyl-benzyl-carbinol, 3.3.3-Trichlor-2-oxy-1-phenyl-propan $C_9H_9OCl_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloral und Benzylmagnesiumbromid (HÉBERT, *Bl.* [4] **27**, 54; vgl. a. HOWARD, *Am. Soc.* **48**, 774). — Grünliches Öl von angenehmem Geruch. Kp_{18}: 158—160° (HÉ.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol (HÉ.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (HÉ.). — Liefert mit verd. Alkalien Phenylacetaldehyd und β-Phenyl-milchsäure (HÉ.).

Acetat $C_{11}H_{11}O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CCl_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 110° bis 111° (HÉBERT, *Bl.* [4] **27**, 54; vgl. a. HOWARD, *Am. Soc.* **48**, 775).

[γ-Brom-β-methoxy-propyl]-benzol, 3-Brom-2-methoxy-1-phenyl-propan $C_{10}H_{13}OBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Durch längeres Kochen von Allylbenzol mit Bromtrinitromethan in Methanol (SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, *B.* **57**, 2039). — Öl. Im Hochvakuum destillierbar. D_4^{20}: 1,3134. n_D^{20}: 1,5349.

[γ-Brom-β-äthoxy-propyl]-benzol, 3-Brom-2-äthoxy-1-phenyl-propan $C_{11}H_{15}OBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2Br$. *B.* Durch längeres Kochen von Allylbenzol mit Bromtrinitromethan in Alkohol (SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, *B.* **57**, 2039). — Öl. Im Hochvakuum destillierbar.

[γ-Jod-β-oxy-propyl]-benzol, Jodmethyl-benzyl-carbinol, 3-Jod-2-oxy-1-phenyl-propan $C_9H_{11}OI = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2I$. *B.* Bei der Einw. von gelbem Quecksilber(II)-

oxyd und Jod auf Allylbenzol in feuchtem Äther (PORCHER, *Bl.* [4] **31**, 336). — Nicht isoliert. Wird durch Kalilauge in Benzyläthylenglykol übergeführt. Die äther. Lösung liefert mit konz. Silbernitrat-Lösung Phenylaceton, Benzyläthylenoxyd und Benzyläthylenglykol.

6. ***[γ-Oxy-propyl]-benzol, γ-Phenyl-propylalkohol, 3-Oxy-1-phenyl-propan, 1-Phenyl-propanol-(3), Hydrozimtalkohol*** $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot OH$ (H 503; E I 252). *B.* Bei aufeinanderfolgender Umsetzung von Äthylenchlorhydrin u. Äthylmagnesiumbromid und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (CONANT, KIRNER, *Am. Soc.* **46**, 241). Bei der Hydrierung von Zimtalkohol in Gegenwart von Nickel in verd. Alkohol bei 20° (TANAKA, *Ch. Z.* **48**, 25; *C.* **1924** I, 1878) oder in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Aceton-Lösung bei ca. 20°, neben Propylbenzol (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 308). Beim Erhitzen einer Mischung von Zimtalkohol und absol. Alkohol mit frisch geschnittenem Natrium auf 100° (GRAY, *Soc.* **127**, 1156). Durch elektrolytische Reduktion von Zimtaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natriumdicarbonat-Lösung an einer Quecksilber-Kathode mit Diaphragma bei ca. 20° und 0,05—0,1 Amp./cm²; Ausbeute bei tropfenweiser Zugabe des Zimtaldehyds bis 70% (SHIMA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **12**, 70; *C.* **1929** I, 2978). Als Hauptprodukt bei der Hydrierung von Zimtaldehyd in Gegenwart von Platinoxyd + Eisen(II)-chlorid oder Zinkacetat in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (TULEY, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 3063), in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Aceton oder in Gegenwart von kolloidalem Palladium (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 307; vgl. a. ENDOH, *R.* **44**, 869 Anm. 22), in geringer Menge bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 125° unter 25 Atm. Druck (v. BRAUN, KOCHENDÖRFER, *B.* **56**, 2175). Bei der Reduktion von Cinnamylidendiacetat mit Eisenspänen und 50%iger Essigsäure bei Gegenwart von Nickelsulfat (HILL, NASON, *Am. Soc.* **46**, 2238, 2243). Bei der Reduktion von β-Phenyl-glycidsäure-äthylester (Syst. Nr. 2576) mit Natrium und absol. Alkohol (VERLEY, *Bl.* [4] **35**, 488).

Zur Darstellung von γ-Phenyl-propylalkohol reduziert man Hydrozimtsäureäthylester (BURROWS, TURNER, *Soc.* **119**, 428) oder Zimtsäureäthylester (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2509) mit Natrium und absol. Alkohol.

Kp_{760}: 235,6° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 22); Kp_7: 105—107° (CONANT, KIRNER, *Am. Soc.* **46**, 242). D_4^{21}: 0,9999 (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 137). Viscosität bei 20°: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 12. n_α^{21}: 1,5220; n_{He}^{21}: 1,5265; n_β^{21}: 1,5373; n_γ^{21}: 1,5469 (v. AU., M.). Doppelbrechung der rotierenden Flüssigkeit: V., W., *Ph. Ch.* **118**, 12; *Phys. Z.* **25**, 573; *C.* **1925** I, 617. Löst sich bei 15° in 4 Vol. 50%igem Alkohol; Löslichkeit in Petroläther (Kp: 42—62° und 80—100°: PRINS, *R.* **42**, 26). Bildet azeotrope Gemische mit 2-Nitro-toluol (Kp: 235,0°; 12 Gew.-% γ-Phenyl-propylalkohol) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 16), mit 4-Nitro-toluol (Kp: 234,0°; 62 Gew.-% γ-Phenyl-propylalkohol) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 18), mit Naphthalin (Kp: 217,8°; ca. 20 Gew.-% γ-Phenyl-propylalkohol) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 58), mit 1-Methyl-naphthalin (Kp: 234°; ca. 60 Gew.-% γ-Phenyl-propylalkohol) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 22), mit Diphenyl (Kp: 235,4°) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 55) und mit Thymol (Kp: 237,5°; ca. 62 Gew.-% γ-Phenyl-propylalkohol) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49**, 114). γ-Phenyl-propylalkohol hemmt die Oxydation von Seifen an der Luft (SMITH, WOOD, *Ind. Eng. Chem.* **18** [1926], 692).

Beim Leiten über Infusorienerde bei 400—500° entsteht Propenylbenzol neben geringen Mengen Allylbenzol (RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* **188**, 638). Allylbenzol entsteht als Hauptprodukt neben geringen Mengen Propenylbenzol beim Behandeln von γ-Phenyl-propylalkohol mit Thionylchlorid (R.-L., A.). Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 744. Geschwindigkeit der Umsetzung mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther bei 25°: NORRIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **47**, 842, 845; N., *Ph. Ch.* **130**, 668.

[γ-Äthoxy-propyl]-benzol, Äthyl-[γ-phenyl-propyl]-äther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 503). *B.* Beim Hydrieren von Zimtaldehyd-diäthylacetal in Gegenwart von Nickel bei 180° (SIGMUND, MARCHART, *M.* **48**, 287). — Kp: 220—222° (korr.).

[γ-Phenoxy-propyl]-benzol, Phenyl-[γ-phenyl-propyl]-äther, Phenyl-hydrocinnamyl-äther $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_5$ (H 504; E I 252). *B.* Beim Kochen von [γ-Brom-propyl]-benzol mit Phenol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton (CLAISEN, *A.* **442**, 234). Zur Bildung aus Phenyl-[β-brom-äthyl]-äther nach GRIGNARD (*C. r.* **138**, 1049; H 504) vgl. LEUCHS, SANDER, *B.* **58**, 2201 Anm. 5. Durch Hydrieren von Phenyl-cinnamyl-äther bei Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Alkohol unter 0,75 Atm. Überdruck (CL.; CL., TIETZE, *B.* **58**, 280). — Krystallinische Masse. F: 27,5—28,5° CL.; CL., T.). Kp_{14}: 180—185° (L., S.); Kp_{11}: 171—173° (CL.; CL., T.).

Phenoxymethyl-[γ-phenyl-propyl]-äther, [γ-Phenyl-propyl]-phenyl-formal $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Natrium-phenolat in Alkohol auf Chlormethyl-[γ-phenyl-propyl]-äther unter Kühlung (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1344). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_2: 166°. D^{19}: 1,059. n_D^{19}: 1,5454.

Chlormethyl-[γ-phenyl-propyl]-äther $C_{10}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot O\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Sättigen einer Suspension von Paraformaldehyd in γ-Phenyl-propylalkohol mit Chlorwasserstoff unter Kühlung (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1342). — Kp_{13}: 130,5°. $n_D^{18,5}$: 1,5190.

[γ-Phenyl-propyloxy]-acetaldehyd $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen des Diäthylacetals (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1164).— Kp_6: 130—131°.

Diäthylacetal $C_{15}H_{24}O_3 = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von äquimolekularen Mengen γ-Phenyl-propyl-alkohol und Chloracetal mit pulverisiertem Kaliumhydroxyd in Gegenwart von etwas Kupfer auf dem Ölbad (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1164). — Flüssigkeit von bitterem und brennendem Geschmack. Kp_7: 146—149°. D^{19}: 0,9785. n_D^{19}: 1,4798.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 120° (Maquennescher Block) (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1165).

[γ-Phenyl-propyl]-butyrat $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Kp_{15}: 146° bis 148° (BURGER, *Riechstoffind.* **3**, 17; *C.* **1928** I, 2466). D^{15}: 0,9901; n_D^{20}: 1,4889 (KJELSBERG, MÜLLER, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **14**, 236; *Riechstoffind.* **3**, 120; *C.* **1928** II, 338, 1317).— Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,5 n-Kalilauge: KJ., M. — Geruchseigenschaften und Verwendung in der Riechstoffindustrie: B., *Riechstoffind.* **1**, 132; *C.* **1926** II, 2124; M., *Parfümeur Augsb.* **2**, 43; *C.* **1928** I, 3005; KJ., M.

[γ-Phenyl-propyl]-isobutyrat $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{15}: 137° (BURGER, *Riechstoffind.* **3**, 17; *C.* **1928** I, 2466). D^{15}: 0,986 (B.), 0,9842 (KJELSBERG, MÜLLER, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **14**, 236; *Riechstoffind.* **3**, 120; *C.* **1928** II, 338, 1317). n_D^{20}: 1,4864 (KJ., M.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,5 n-Kalilauge: KJ., M. — Geruchseigenschaften und Verwendung in der Riechstoffindustrie: B.; KJ., M.; M., *Parfümeur Augsb.* **2**, 43; *C.* **1928** I, 3005.

[γ-Phenyl-propylmercapto]-essigsäure, S-[γ-Phenyl-propyl]-thioglykolsäure $C_{11}H_{14}O_2S = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von [γ-Phenyl-propyl]-mercaptan (E I **6**, 253) mit Chloressigsäure in 30%iger Natronlauge (v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* **62**, 2424). — Dickes Öl. $Kp_{0,6}$: 187—188°.

Chlorid $C_{11}H_{13}OClS = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot S\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus S-[γ-Phenyl-propyl]-thioglykolsäure und Thionylchlorid (v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* **62**, 2424). — Kp_{12}: 193—195°. — Zersetzt sich teilweise beim Destillieren. Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in kaltem Schwefelkohlenstoff + Chloroform γ-Phenyl-propylchlorid und 4.5-Benzo-1-thiacycloocten-(4)-on-(3) (Syst. Nr. 2463).

7. ***2-Oxy-1-isopropyl-benzol, 2-Isopropyl-phenol, 2-Oxy-cumol*** $C_9H_{12}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 504). Kp_8: 90—91° (VAVON, CALLIER, *Bl.* [4] **4**, 359). Extrahierbarkeit von 2-Isopropyl-phenol aus alkal. Lösungen durch Äther bei ca. 15°: V., ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347. — Gibt bei der Hydrierung in Eisessig bei Gegenwart von Platinschwarz hauptsächlich cis-1-Isopropyl-cyclohexanol-(2) (V., C.).

8. ***4-Oxy-1-isopropyl-benzol, 4-Isopropyl-phenol, 4-Oxy-cumol, Cumenol,*** **Australol** $C_9H_{12}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 505). *V.* Im äther. Öl von Eucalyptus polybractea (EARL, TRIKOJUS, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **59**, 301, 303; *C.* **1927** II, 808; vgl. a. ROBINSON, SMITH, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **48** [1915], 518; R. T. BAKER, H. G. SMITH, A research on the Eucalypts and their essential oils, 2. Aufl. [Sydney 1920], S. 395). Im äther. Öl von Eucalyptus Bakeri (PENFOLD, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **61**, 180, 184, 185; *C.* **1929** I, 948). — *B.* Aus β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, neben anderen Produkten (v. BRAUN, *A.* **472**, 65) sowie bei der Hydrierung in Gegenwart eines wismuthaltigen Nickel-, Kobalt- oder Kupfer-Katalysators bei 160° und 10—20 Atm. Druck, neben Phenol (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D.R.P. 467640; *Frdl.* **16**, 2882). Durch Einw. von Schwefelsäure auf diazotiertes 4-Isopropyl-anilin (VAVON, CALLIER, *Bl.* [4] **41**, 678). Durch Einw. von Sauerstoff auf [4-Isopropyl-phenyl]-magnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit angesäuertem Wasser (BERT, *C. r.* **177**, 453; *Bl.* [4] **37**, 1398). — Blättchen (aus Petroläther). F: 62—63° (P.). Kp_{728}: 226—227°; Kp_{19}: 119° (BERT); Kp_{12}: 112—115° (v. BRAUN); Kp_{10}: 109—111° (VAVON, CALLIER). Extrahierbarkeit von 4-Isopropyl-phenol aus alkal. Lösungen durch Äther bei ca. 15°: V., ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347. — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel ohne Lösungsmittel

bei ca. 150° ein Gemisch der stereoisomeren 1-Isopropyl-cyclohexanole-(4) (v. B., WERNER, *B.* **62**, 1054), bei Gegenwart von Platin in Eisessig außerdem Isopropyl-cyclohexan (V., C.).

4-Methoxy-1-isopropyl-benzol, Methyl-[4-isopropyl-phenyl]-äther, 4-Isopropyl-anisol $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 505). *B.* Aus 4-Isopropyl-phenol und Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (BERT, *Bl.* [4] **37**, 1399). — Anisartig riechende Flüssigkeit. Kp_{738}: 207,5—208°; Kp_{22}: 100°. D_4^7: 0,955. n_D^7: 1,513.

4-Äthoxy-1-isopropyl-benzol, Äthyl-[4-isopropyl-phenyl]-äther, 4-Isopropyl-phenetol $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 505). *B.* Aus 4-Isopropyl-phenol und Diäthylsulfat in 10%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur (BERT, *Bl.* [4] **37**, 1399). — Kp_{738}: 222°; $Kp_{22,5}$: 113—114°. $D_4^{5,5}$: 0,938. $n_D^{5,5}$: 1,506.

4.4'-Diisopropyl-diphenylsulfoxyd $C_{18}H_{22}OS = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_2SO$. *B.* Durch tropfenweise Zugabe von Dibutylsulfit zu 4-Isopropyl-phenylmagnesiumbromid in Äther (BERT, *C. r.* **178**, 1828). — Tafeln. F: 89°.

4.4'-Diisopropyl-diphenylsulfon $C_{18}H_{22}O_2S = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_2SO_2$ (H 506). *B.* Aus 4.4'-Diisopropyl-diphenylsulfoxyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung (BERT, *C. r.* **178**, 1828).

9. ***[α-Oxy-isopropyl]-benzol, Dimethylphenylcarbinol, α-Phenyl-isopropylalkohol, 2-Oxy-2-phenyl-propan, 2-Phenyl-propanol-(2)*** $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (H 506). *B.* Aus Tricycloacetonsuperoxyd (E II **1**, 714) und Phenylmagnesiumbromid in Benzol oder Anisol (GILMAN, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2818). Bei der Einw. von Berylliumdimethyl auf Benzoylchlorid (GILMAN, SCHULZE, *Soc.* **1927**, 2668). — Liefert bei der Destillation über Infusorienerde bei 300—400° Isopropenylbenzol (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] **8**, 303). Beim Überleiten über Glaswolle bei ca. 600° entsteht Acetophenon (GRIGNARD, CHAMBRET, *C. r.* **182**, 302). Verhalten gegen Sauerstoff bei 100°: STEPHENS, *Am. Soc.* **50**, 190.

[α-Methoxy-isopropyl]-benzol, Methyl-[α-phenyl-isopropyl]-äther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus [α-Chlor-isopropyl]-benzol beim Aufbewahren in überschüssigem kaltem Methanol (ZIEGLER, SCHNELL, *A.* **437**, 254; vgl. dazu Z., Mitarb., *A.* **473**, 18). — Riecht campher- und pfefferminzartig. Kp_{13}: 78° (Z., SCH.). $D_4^{15,4}$: 0,9495 (Z., SCH.). $n_\alpha^{15,4}$: 1,4962; $n_D^{15,4}$: 1,5002; $n_\beta^{15,4}$: 1,5102; $n_\gamma^{15,4}$: 1,5189; n_α^{20}: 1,4911 (Z., SCH.).

[α-Phenyl-isopropyl]-[4-nitro-phenyl]-sulfon, 2-[4-Nitro-phenyl-sulfon]-2-phenyl-propan $C_{15}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 508). Ist von TRÖGER, NOLTE (*J. pr.* [2] **101**, 152) als unverändertes [4-Nitro-phenyl]-benzyl-sulfon erkannt worden.

10. ***[β-Oxy-isopropyl]-benzol, β-Phenyl-propylalkohol, 1-Oxy-2-phenyl-propan, 2-Phenyl-propanol-(1), Hydratropaalkohol*** $C_9H_{12}O = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$ (H 508; E I 254). *B.* Durch Reduktion von Hydratropaaldehyd mit aktiviertem Magnesium und siedendem Alkohol (BASF, D.R.P. 384351; *C.* **1924** I, 2398; *Frdl.* **14**, 132). Durch Reduktion von Hydratropasäure-amid mit Natrium und Alkohol, neben wenig β-Phenyl-propylamin (RAMART, AMAGAT, *C. r.* **184**, 32; *A. ch.* [10] **8**, 282). — Viscose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch. Kp_{12}: 112—114° (R., A.); Kp_{10}: 104—106° (BASF). — Liefert beim Leiten über Infusorienerde bei 300—400° ein Gemisch von viel Propenylbenzol und wenig Isopropenylbenzol (R., A., *A. ch.* [10] **8**, 302).

11. ***5-Oxy-1-methyl-2-äthyl-benzol, 3-Methyl-4-äthyl-phenol, 4-Äthyl-m-kresol*** $C_9H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-2-methyl-acetophenon durch Behandeln mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 85; v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 271). — Öl. Kp: 228—230° (v. AU., M.); Kp_{15}: 122° (R., SCH.). Löslich in Alkalien (R., SCH.). — Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid (v. AU., M.).

[Formel: CH_3, C_2H_5, HO·]

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methyl-4-äthyl-phenol durch Einw. von Acetylchlorid (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 85). — Flüssigkeit. Kp: 239° bis 240° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 272); Kp_{15}: 124° (R., SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid 6-Oxy-4-methyl-3-äthyl-acetophenon (R., SCH.; v. AU., M.).

12. ***2-[α-Oxy-äthyl]-toluol, Methyl-o-tolyl-carbinol, 2-Methyl-α-phenäthylalkohol, 1-o-Tolyl-äthanol-(1)*** $C_9H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldehyd und o-Tolylmagnesiumbromid (EISENLOHR, SCHULZ, *B.* **57**, 1816; v. AUWERS, LECHNER, BUNDESMANN, *B.* **58**, 46). — Kp_{20}: 107,8—108,0° (EI., SCH.). — Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure entsteht Methyl-o-tolyl-keton (EI., SCH.; v. AU., L., B.). Liefert bei der Destillation über Kaliumpyrosulfat 2-Methyl-styrol (EI., SCH.).

13. ***2-[β-Oxy-äthyl]-toluol, β-o-Tolyl-äthylalkohol, 2-Methyl-β-phenäthylalkohol, 1-o-Tolyl-äthanol-(2)*** $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 508). *B.* Zur Bildung aus β-Chlor-äthylalkohol und o-Tolylmagnesiumbromid nach GRIGNARD (*C. r.* **141**, 45) vgl. SHOESMITH, CONNOR, *Soc.* **1927**, 1770. Aus dem Äthylester der 2-[Äthoxy-methyl]- oder 2-[Phenoxy-methyl]-phenylessigsäure durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* **56**, 2147, 2149). — Öl. Kp_{15}: 120° (v. B., Z.); Kp_{13}: 115—116° (SH., C.). Unlöslich in Alkali (v. B., Z.).

14. ***2-Oxy-1-methyl-3-äthyl-benzol, 2-Methyl-6-äthyl-phenol, 6-Äthyl-o-kresol*** $C_9H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-3-methyl-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (1:1) (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1272; v. AU., BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 180). — Stark phenolartig riechendes Öl. Kp: 212—214° (v. AU., B., W.); Kp_{13}: 91—92° (v. AU., W.). Leicht löslich in 2n-Natronlauge (v. AU., W.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Essigsäure oder in geringerer Ausbeute bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 3.3′(oder 3.5′)-Dimethyl-5.5′(oder 5.3′)-diäthyl-diphenochinon-(4.4′) (v. AU., W.). Die mit Natriumnitrit versetzte alkalische Lösung gibt beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure 4-Nitroso-2-methyl-6-äthyl-phenol (Syst. Nr. 671a) (v. AU., W.). — Gibt mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung (v. AU., W.; v. AU., B., W.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 150—151° (v. AU., B., W.).

CH₃ · OH · C₂H₅

2-Acetoxy-1-methyl-3-äthyl-benzol, [2-Methyl-6-äthyl-phenyl]-acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Öl. Kp: 220—222° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 276). — Liefert bei raschem Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130—140° ungefähr gleiche Mengen 4-Oxy-3-methyl-5-äthyl-acetophenon und 2-Oxy-3-methyl-5-äthyl-acetophenon.

5-Nitro-2-oxy-1-methyl-3-äthyl-benzol, 4-Nitro-2-methyl-6-äthyl-phenol $C_9H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation einer alkal. Lösung von 4-Nitroso-2-methyl-6-äthyl-phenol (Syst. Nr. 671a) mit Kaliumferricyanid auf dem Wasserbad (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1273). — Bräunliche Nadeln (aus verd. Methanol). F: 133—134°.

CH₃ · OH · O₂N · C₂H₅

15. ***4-Oxy-1-methyl-3-äthyl-benzol, 4-Methyl-2-äthyl-phenol, 2-Äthyl-p-kresol*** $C_9H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (E I 254). *B.* Beim Erhitzen von 5-Oxy-2-methyl-4-äthyl-acetophenon mit Phosphorsäure auf 170—180° (v. AUWERS, MAUSS, *B.* **61**, 1503).

CH₃ · C₂H₅ · OH

4-Methoxy-1-methyl-3-äthyl-benzol, 4-Methyl-2-äthyl-anisol $C_{10}H_{14}O = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-2-äthyl-phenol durch Einw. von Dimethylsulfat in Gegenwart von Alkali (v. AUWERS, MAUSS, *B.* **61**, 1503). — Öl. Kp: 206—208°. — Liefert mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 5-Methoxy-2-methyl-4-äthyl-acetophenon, 6-Oxy-3-methyl-5-äthyl-acetophenon und 5-Oxy-2-methyl-4-äthyl-acetophenon.

4-Acetoxy-1-methyl-3-äthyl-benzol, [4-Methyl-2-äthyl-phenyl]-acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Öl. Kp: 231—233° (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 194). — Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid entsteht 6-Oxy-3-methyl-5-äthyl-acetophenon.

16. ***6-Oxy-1-methyl-3-äthyl-benzol, 2-Methyl-4-äthyl-phenol, 4-Äthyl-o-kresol*** $C_9H_{12}O$, s. nebenstehende Formel.

CH₃ · HO · C₂H₅

6-Methoxy-1-methyl-3-äthyl-benzol, 2-Methyl-4-äthyl-anisol $C_{10}H_{14}O = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. Liefert mit wasserfreier Blausäure, Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid in Benzol unter allmählichem Erwärmen auf 40° 4-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd und wenig 2-Oxy-3-methyl-5-äthyl-benzaldehyd (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 265).

6-Acetoxy-1-methyl-3-äthyl-benzol, [2-Methyl-4-äthyl-phenyl]-acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Öl. Kp: 238—240° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 272). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid 2-Oxy-3-methyl-5-äthyl-acetophenon.

17. ***3-[α-Oxy-äthyl]-toluol, Methyl-m-tolyl-carbinol, 3-Methyl-α-phenäthylalkohol, 1-m-Tolyl-äthanol-(1)*** $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (E I 254). *B.* Aus m-Tolylmagnesiumbromid und Acetaldehyd in Äther (v. AUWERS, KOLLIGS, *B.* **55**, 40). — Kp_{12}: 112° (korr.).

18. ***3-[β-Oxy-äthyl]-toluol, β-m-Tolyl-äthylalkohol, 3-Methyl-β-phenäthylalkohol, 1-m-Tolyl-äthanol-(2)*** $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 508; E I 255). *B.* Durch Einw. von β-Chlor-äthylalkohol auf m-Tolylmagnesiumbromid in Äther (SHOESMITH, CONNOR, *Soc.* **1927**, 1770). — Kp_{13}: 115—117°. — Liefert beim Behandeln mit

Phosphorpentabromid in Benzol anfangs unter Kühlung, dann unter Erwärmen bis auf 50° β-m-Tolyl-äthylbromid.

H 508, Z. 27 v. u. statt „m-Tolylmagnesiumbromid" lies „3-Methyl-benzylmagnesiumbromid"

19. ***3-Oxy-1-methyl-4-äthyl-benzol, 5-Methyl-2-äthyl-phenol, 6-Äthyl-m-kresol*** $C_9H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (vgl. a. S. 484, Nr. 2b). *B.* Durch Reduktion von 2-Oxy-4-methyl-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 178). Durch Kochen von 4-Methoxy-2-methyl-5-äthyl-acetophenon mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure (v. AU., MAUSS, *A.* **460**, 269). — Krystalle (aus Petroläther). F: 44° (v. AU., M.). — Liefert bei der Einw. von wasserfreier Blausäure und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol anfangs bei 0°, dann bei 40° 4-Oxy-2-methyl-5-äthyl-benzaldehyd (v. AU., B., W.). — Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion (v. AU., B., W.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 127—128° (v. AU., B., W.).

CH_3 · OH · C_2H_5

3-Methoxy-1-methyl-4-äthyl-benzol, 5-Methyl-2-äthyl-anisol $C_{10}H_{14}O = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. Öl. Kp: 200° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 269). — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff neben anderen Produkten 4-Methoxy-2-methyl-5-äthyl-acetophenon.

3-Acetoxy-1-methyl-4-äthyl-benzol, [5-Methyl-2-äthyl-phenyl]-acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Öl. Kp: 232° (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 194). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid 6-Oxy-3-methyl-5-äthyl-acetophenon und geringere Mengen 4-Oxy-2-methyl-5-äthyl-acetophenon.

20. ***1-Oxymethyl-4-äthyl-benzol, 4-Äthyl-benzylalkohol*** $C_9H_{12}O = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Neben 4-Äthyl-benzoesäure beim Behandeln von 4-Äthyl-benzaldehyd mit konz. Kalilauge (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 305). — Kp_9: 115—117°.

21. ***4-[α-Oxy-äthyl]-toluol, Methyl-p-tolyl-carbinol, 4-Methyl-α-phenäthylalkohol, 1-p-Tolyl-äthanol-(1)*** $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (H 508; E I 255). *B.* Zur Bildung aus 4-Methyl-acetophenon vgl. HENDERSON, ROBERTSON, BROWN, *Soc.* **121**, 2721; HE., RO., *Soc.* **125**, 766. Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von Sauerstoff auf p-Tolylmagnesiumbromid in Äther, vermutlich unter Mitwirkung des Lösungsmittels (GILMAN, WOOD, *Am. Soc.* **48**, 807, 810). Aus p-Tolylmagnesiumbromid und Acetaldehyd in Äther (v. AUWERS, KOLLIGS, *B.* **55**, 42; EISENLOHR, SCHULZ, *B.* **57**, 1816). — Mentholartig riechende viscose Flüssigkeit. Kp_{40}: 134° (HE., RO., B.); Kp_{19}: 109° bis 110° (EI., SCH.); Kp_{12}: 108° (korr.) (v. AU., K.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (HE., RO., B.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 4-Methyl-acetophenon (EI., SCH.). Bei der Destillation über Kaliumpyrosulfat entsteht 4-Methyl-styrol (EI., SCH.).

Trichlormethyl-p-tolyl-carbinol, β.β.β-Trichlor-α-p-tolyl-äthylalkohol $C_9H_9OCl_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ (H 508; E I 255). *B.* Durch Kondensation von Chloral mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (HÉBERT, *Bl.* [4] **27**, 47, 51). — Liefert mit verd. Alkalien p-Toluylaldehyd und 4-Methyl-mandelsäure.

22. ***4-[β-Oxy-äthyl]-toluol, β-p-Tolyl-äthylalkohol, 4-Methyl-β-phenäthylalkohol, 1-p-Tolyl-äthanol-(2)*** $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 509). *B.* Zur Bildung aus β-Chlor-äthylalkohol und p-Tolylmagnesiumbromid nach GRIGNARD (*C. r.* **141**, 45) vgl. SHOESMITH, CONNOR, *Soc.* **1927**, 1770. Durch Behandlung von β-p-Tolyl-äthylamin mit überschüssiger salpetriger Säure (TITLEY, *Soc.* **1926**, 519). — Kp_{14}: 116,5° bis 118° (SH., C.); Kp_{12}: 112° (T.). — Gibt beim Erhitzen mit gepulvertem Kaliumhydroxyd 4-Methyl-styrol (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 72).

23. ***4-Oxy-1.2.3-trimethyl-benzol, 4-Oxy-hemellitol, 2.3.4-Trimethyl-phenol, vic.-Hemellitenol*** $C_9H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (vgl. a. S. 484, Nr. 28). Diese Konstitution kommt der von JACOBSEN (*B.* **19** [1886], 2518) als 5-Oxy-1.2.3-trimethylbenzol (H 509) beschriebenen Verbindung zu (v. AUWERS, WIENERS, *B.* **58**, 2815). — *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-2.3-dimethyl-benzaldehyd mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AU., W., *B.* **58**, 2817). Aus 2-Oxy-3.4.5-trimethyl-acetophenon durch Kochen mit Phosphorsäure (v. AU., BUNDESMANN, W., *A.* **447**, 190). — Dimorph; die aus der Schmelze oder durch Wasserdampf-Destillation erhaltene Form vom Schmelzpunkt 69° geht beim Aufbewahren, schneller auf dem Wasserbad oder beim Umkrystallisieren aus Ligroin in die bei 81° schmelzende

CH_3 · CH_3 · CH_3 · OH

Form über (v. Au., W.). Kp: 235—237° (v. Au., W.). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (v. Au., W.). — Liefert mit Blausäure und Chlorwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid wenig 2-Oxy-3.4.5-trimethyl-benzaldehyd und viel 4-Oxy-2.3-dimethyl-benzaldehyd (v. Au., Mauss, *B.* **61**, 1507). — Das Phenylurethan schmilzt bei 126,5—127,5° (v. Au., W.).

4-Acetoxy-hemellitol, [2.3.4-Trimethyl-phenyl]-acetat, vic.-Hemellitenylacetat $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Öl. Kp: 239—241° (v. Auwers, Wieners, *B.* **58**, 2817). — Liefert bei kurzem Erhitzen mit Aluminiumchlorid 2-Oxy-3.4.5-trimethyl-acetophenon (v. Au., Bundesmann, W., *A.* **447**, 192).

24. ***5-Oxy-1.2.3-trimethyl-benzol, 5-Oxy-hemellitol, 3.4.5-Trimethyl-phenol, symm.-Hemellitenol, „Hemellitenol"*** $C_9H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (H 509). Die von Jacobsen (*B.* **19** [1886], 2518) so formulierte Verbindung wird von v. Auwers, Wieners (*B.* **58**, 2815) als 4-Oxy-1.2.3-trimethyl-benzol erkannt. — *B.* 5-Oxy-1.2.3-trimethyl-benzol entsteht bei der Reduktion von 4-Oxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. Auwers, Saurwein, *B.* **55**, 2382; v. Au., W., *B.* **58**, 2817). — Schwach bläulich fluorescierende Nadeln (aus Petroläther). F: 107° (v. Au., S.). Kp: 248—249° (v. Au., W.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (v. Au., S.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Benzin und Petroläther und in heißem Wasser (v. Au., S.). — Bei der Einw. von konz. Salpetersäure entsteht 2.4.6-Trinitro-1.2.3-trimethyl-cyclohexadien-(3.6)-on-(5) (v. Au., S.; vgl. Fries, Oehmke, *A.* **460**, 1; Wittig, Schulze, *J. pr.* [2] **130** [1931], 82). Liefert bei der Einw. von Chloroform in verd. Natronlauge bei 80° bis 90° 1.2.3-Trimethyl-2-dichlormethyl-cyclohexadien-(3.6)-on-(5) und geringe Mengen 6-Oxy-2.3.4-trimethyl-benzaldehyd (v. Auwers, Ziegler, *A.* **425**, 276). Beim Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung und Calciumhydroxyd auf 50° oder beim Aufbewahren mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und Natronlauge bei Raumtemperatur entsteht bei kürzerer Einw. 3.4.5-Trimethyl-2.6-bis-oxymethyl-phenol, bei längerer Reaktionsdauer eine oberhalb 360° schmelzende krystallinische Verbindung (v. Au., Saurwein, *B.* **55**, 2386). — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (v. Au., S., *B.* **55**, 2382). — Das Phenylurethan schmilzt bei 148° bis 149° (v. Auwers, Wieners, *B.* **58**, 2818).

CH_3
$\cdot CH_3$
$HO\cdot$ $\cdot CH_3$

5-Methoxy-hemellitol, Methyl-[3.4.5-trimethyl-phenyl]-äther, Hemellitenolmethyläther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus symm. Hemellitenol und Dimethylsulfat in Natronlauge (v. Auwers, *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924], 56). — Prismen (aus Petroläther). F: 28—29°; Kp: 226—227° (v. Auwers, *A.* **422**, 180). $D_4^{22,9}$: 0,9739. $n_\alpha^{22,9}$: 1,5185; $n_D^{22,9}$: 1,5227; $n_\beta^{22,9}$: 1,5347; $n_\gamma^{22,9}$: 1,5452 (v. Au., *A.* **422**, 178).

5-Äthoxy-hemellitol, Äthyl-[3.4.5-trimethyl-phenyl]-äther, Hemellitenoläthyläther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot O\cdot C_2H_5$. Öl. Kp: 237—238° (v. Auwers, *A.* **422**, 180). $D_4^{22,8}$: 0,9541. $n_\alpha^{22,8}$: 1,5105; $n_D^{22,8}$: 1,5146; $n_\beta^{22,8}$: 1,5261; $n_\gamma^{22,8}$: 1,5359.

5-Acetoxy-hemellitol, [3.4.5-Trimethyl-phenyl]-acetat, Hemellitenylacetat $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 59—60° (v. Auwers, Wieners, *B.* **58**, 2817). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (v. Au., W.). — Beim Erhitzen mit der zweifachen Menge Aluminiumchlorid auf 130° entsteht 6-Oxy-2.3.4-trimethyl-acetophenon (v. Au., Bundesmann, W., *A.* **447**, 169, 191).

4.6-Dibrom-5-oxy-hemellitol, 2.6-Dibrom-hemellitenol $C_9H_{10}OBr_2$, Formel I auf S. 481. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Brom auf eine Lösung von symm. Hemellitenol in Eisessig oder durch Eintragen von symm. Hemellitenol in eiskaltes überschüssiges Brom (v. Auwers, Saurwein, *B.* **55**, 2375, 2383). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 142,5° bis 143° (v. Au., S.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (v. Au., S). — Liefert mit konz. Salpetersäure 4.6-Dibrom-2-nitro-1.2.3-trimethyl-cyclohexadien-(3.6)-on-(5) (v. Au., S.; vgl. Fries, Oehmke, *A.* **460**, 1; Wittig, Schulze, *J. pr.* [2] **130** [1931], 82). Beim Erhitzen mit Brom im Rohr auf 100° entstand einmal in geringer Menge $4.6.2^1$-Tribrom-5-oxy-1.2.3-trimethyl-benzol (v. Au., S.).

$2^1.2^1$-Dichlor-4.6-dibrom-5-oxy-hemellitol, 4.6-Dibrom-5-oxy-1.3-dimethyl-2-dichlormethyl-benzol, 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzylidenchlorid $C_9H_8OCl_2Br_2$, Formel II. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd durch Einw. von Phosphorpentachlorid ohne Lösungsmittel oder in warmem Äther oder Benzol (Lindemann, *A.* **431**, 297). — Nadeln (aus Benzin). F: 153°. — Beim Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser, besser bei der Einw. von Natriumacetat-Lösung auf die Lösung in Äther entsteht 4.6-Dibrom-1.3-dimethyl-2-chlormethylen-cyclohexadien-(3.6)-on-(5).

Acetat $C_{11}H_{10}O_2Cl_2Br_2 = CHCl_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzylidenchlorid durch Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (LINDEMANN, *A.* **431**, 299). — Prismen (aus Benzin). F: 128°.

4.6.2¹-Tribrom-5-oxy-hemellitol, 4.6-Dibrom-5-oxy-1.3-dimethyl-2-brommethyl-benzol, 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzylbromid, Dibromoxyhemellitylbromid $C_9H_9OBr_3$, Formel III (H 509). *B.* Entstand einmal beim Erhitzen von 4.6-Dibrom-5-oxy-hemellitol mit Brom im Rohr auf 100° (v. AUWERS, SAURWEIN, *B.* **55**, 2375). — F: 138,5—139,5°. — Die Lösung in Äther liefert bei der Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure 4.6-Dibrom-5-oxy-hemellitol. Liefert beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure bis nahe zum Sieden 4.6.2¹-Tribrom-1.2.3-trimethyl-cyclohexadien-(3.6)-ol-(2)-on-(5).

I.	II.	III.	IV.	V.
CH_3; Br·, ·CH_3; HO·, ·CH_3; Br	CH_3; Br·, ·$CHCl_2$; HO·, ·CH_3; Br	CH_3; Br·, ·CH_2Br; HO·, ·CH_3; Br	CH_3; Br·, ·CHClBr; HO·, ·CH_3; Br	CH_3; Br·, ·$CHBr_2$; HO·, ·CH_3; Br

2¹-Chlor-4.6.2¹-tribrom-5-oxy-hemellitol, 4.6-Dibrom-5-oxy-1.3-dimethyl-2-chlorbrommethyl-benzol, 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzylidenchloridbromid $C_9H_8OClBr_3$, Formel IV. *B.* Bei der Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig auf 4.6-Dibrom-1.3-dimethyl-2-chlormethylen-cyclohexadien-(3.6)-on-(5) (LINDEMANN, *A.* **431**, 300). Aus 4.6-Dibrom-1.3-dimethyl-2-brommethylen-cyclohexadien-(3.6)-on-(5) beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Eisessig oder mit Acetylchlorid (L., *A.* **431**, 300). — Nadeln (aus Benzin). F: 151°. — Liefert bei der Einw. von Natriumacetat-Lösung 4.6-Dibrom-1.3-dimethyl-2-chlormethylen-cyclohexadien-(3.6)-on-(5).

Acetat $C_{11}H_{10}O_2ClBr_3 = CHClBr\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzylidenchloridbromid und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (LINDEMANN, *A.* **431**, 300). — Krystalle (aus Benzin). F: 138°.

4.6.2¹.2¹-Tetrabrom-5-oxy-hemellitol, 4.6-Dibrom-5-oxy-1.3-dimethyl-2-dibrommethyl-benzol, 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzylidenbromid $C_9H_8OBr_4$. Formel V. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd und Phosphorpentabromid in siedendem Benzol (LINDEMANN, *A.* **431**, 295). — Nadeln (aus Benzin). F: 154°. Löslich in kaltem Äther sowie in heißem Benzol und Benzin. — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig, Alkohol oder alkoh. Alkalien 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd. Beim Kochen mit Anilin in Benzol entsteht das Anil des 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzaldehyds. — Wird durch wäßr. Alkalien oder Ammoniak in der Kälte erst gelb, dann blau gefärbt.

Acetat $C_{11}H_{10}O_2Br_4 = CHBr_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzylidenbromid durch Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (LINDEMANN, *A.* **431**, 295). — Krystalle (aus Benzin). F: 152°. — Bei der Einw. von verd. Alkalien entsteht 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd. Ist gegen Alkohol und Eisessig ziemlich beständig.

4-Nitro-5-oxy-hemellitol, 2-Nitro-hemellitenol $C_9H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei raschem Versetzen einer Lösung von symm. Hemellitenol in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) unter Eiskühlung und Rühren (v. AUWERS, *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924], 57). — Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 96—98°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser. Die Lösungen in Alkalilaugen sind rot.

(CH_3; ·CH_3; HO·, ·CH_3; NO_2)

4.6-Dibrom-2¹.2¹-diazido-5-oxy-hemellitol, 4.6-Dibrom-5-oxy-1.3-dimethyl-2-diazidomethyl-benzol, 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzylidenazid $C_9H_8ON_6Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natriumazid-Lösung auf 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzylidenbromid in Äther (LINDEMANN, MÜHLHAUS, *A.* **446**, 7). — Nadeln (aus Benzin). F: 101° (Zers.). Leicht lösich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig und Nitrobenzol, schwerer in Benzin. — Färbt sich am Licht rot. Verpufft bei raschem Erhitzen. Konz. Schwefelsäure bewirkt explosionsartige Zersetzung. Beim Erhitzen mit Alkohol sowie mit Alkalien entsteht 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd. Mit Ammoniak entsteht vorübergehend ein tiefblaues Produkt. Beim Kochen mit Benzol. Nitrobenzol oder Eisessig entsteht unter Abspaltung von Stickstoff und Stickstoffwasserstoffsäure 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzonitril.

(CH_3; Br·, ·$CH(N_3)_2$; HO·, ·CH_3; Br)

25. ***5-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 5-Oxy-pseudocumol, 2.4.5-Trimethyl-phenol, Pseudocumenol*** $C_9H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (H 509; E I 255). Luminescenz bei Anregung mit Kathodenstrahlen: MARSH, *Soc.* **1927**, 128. Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Platin unter 1—3 Atm. Überdruck 1.2.4-Trimethyl-cyclohexan vom Siedepunkt 144,8—145,8° und 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanol-(5) vom Siedepunkt 191° bis 193° (SKITA, *B.* **53**, 1800). Bei der Einw. von Schwefeldichlorid in Chloroform entsteht 6.6'-Dioxy-2.3.5.2'.3'.5'-hexamethyl-diphenylsulfid (LESSER, GAD, *B.* **56**, 977).

5-Methoxy-pseudocumol, Methyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-äther, Methylpseudocumenyläther, Pseudocumenolmethyläther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_3$ (H 510). $D_4^{13,9}$: 0,9690 (v. AUWERS, *A.* **422**, 178). $n_\alpha^{13,9}$: 1,5178; $n_D^{13,9}$: 1,5220; $n_\beta^{13,9}$: 1,5343; $n_\gamma^{13,9}$: 1,5446.

5-Äthoxy-pseudocumol, Äthyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-äther, Äthylpseudocumenyläther, Pseudocumenoläthyläther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 510). $D_4^{14,25}$: 0,9460 (v. AUWERS, *A.* **422**, 178). $n_\alpha^{14,25}$: 1,5071; $n_D^{14,25}$: 1,5110; $n_\beta^{14,25}$: 1,5225; $n_\gamma^{14,25}$: 1,5322.

5-Acetoxy-pseudocumol, [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-acetat, Pseudocumenylacetat $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Pseudocumenol und Acetylchlorid (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 183). — Nadeln (aus Petroläther). F: 34—34,5°. Kp: 245—246°. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130—140° als Hauptprodukte 2-Oxy-3.4.5-trimethyl-acetophenon und 6-Oxy-2.3.5-trimethyl-acetophenon, neben 6-Oxy-3.4-dimethyl-acetophenon und sehr wenig Durenol (v. AU., B., W., *A.* **447**, 167, 183).

Pseudocumenylchloracetat $C_{11}H_{13}O_2Cl = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Pseudocumenol durch Erhitzen mit Chloracetylchlorid auf 130° (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 191). — Prismen (aus Petroläther). F: 56—57°. Kp_{12}: 149—152°. — Liefert beim Erhitzen mit der zweifachen Menge Aluminiumchlorid 4.5.7-Trimethyl-cumaranon.

Carbamidsäure-[2.4.5-trimethyl-phenylester], Pseudocumenylcarbamat $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Petroläther). F: 151—152°; die Schmelze trübt sich bei weiterem Erhitzen (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 168). Schwer löslich in siedendem Petroläther, leicht in Benzol und Methanol.

Allophansäure-[2.4.5-trimethyl-phenylester], Pseudocumenylallophanat $C_{11}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 213° zu einer trüben Flüssigkeit (AVENARIUS, *Z. ang. Ch.* **36**, 168). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther.

2.4.5-Trimethyl-phenoxyessigsäure, Pseudocumenoxyessigsäure, O-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-glykolsäure $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verreiben von Pseudocumenol mit Chloressigsäure und Natriumhydroxyd (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 154). — Nadeln. F: 132°.

3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-pseudocumol, 3.6-Dibrom-5-oxy-1.4-dimethyl-2-brommethyl-benzol, 3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzylbromid $C_9H_9OBr_3$, s. nebenstehende Formel (H 513). Zur Bildung nach v. AUWERS, MARWEDEL (*B.* **28** [1895], 2902) vgl. v. AU., BULLMANN, *B.* **59**, 2733.

5-Phenylsulfon-pseudocumol, Phenyl-pseudocumenylsulfon, 2.4.5-Trimethyl-diphenylsulfon $C_{15}H_{16}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(5) durch Einw. von Benzoldampf bei 150° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (H. MEYER, *A.* **433**, 343). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

5-p-Tolylsulfon-pseudocumol, p-Tolyl-pseudocumenyl-sulfon, 2.4.5.4'-Tetramethyl-diphenylsulfon $C_{16}H_{18}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.4-Trimethylbenzol-sulfonsäure-(5) durch Einw. von Toluoldampf bei 155° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (H. MEYER, *A.* **433**, 344). — Krystalle (aus Alkohol). F: 159°.

5-asymm.-m-Xylenylsulfon-pseudocumol, asymm.-m-Xylenyl-pseudocumenyl-sulfon, 2.4.5.2'.4'-Pentamethyl-diphenylsulfon $C_{17}H_{20}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(5) durch Einw. von m-Xyloldampf bei 175° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (H. MEYER, *A.* **433**, 344). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125°.

26. ***6-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Oxy-pseudocumol, 2.3.5-Trimethyl-phenol, Isopseudocumenol*** $C_9H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (H 518). *V.* In rohem Holzessig aus Kiefern- und Fichtenholz (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 306, 315; *C.* **1929** I, 872). — *B.* Beim Kochen von 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzaldehyd mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AUWERS, SAURWEIN, *B.* **55**, 2388). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 93—94° (v. AU., S.), 95—96° (H.). — Liefert mit Brom in Eisessig 3.5-Dibrom-6-oxy-pseudocumol (v. AU., S.; H.). Bei vorsichtiger Behandlung mit Salpetersäure in Eisessig entsteht nur 5-Nitro-6-oxy-pseudocumol (v. AU., S.). Gibt mit Blausäure und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol 4-Oxy-2.3.6-trimethyl-benzaldehyd und geringe Mengen 6-Oxy-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd (v. AU., BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 184). Beim Kuppeln mit 1 Mol Benzoldiazoniumchlorid entsteht in 2%iger Natronlauge vorwiegend 3-Benzolazo-6-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, in 4%iger Natronlauge vorwiegend 3.5-Bis-benzolazo-6-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (v. AU., S.).

CH₃ / HO· ·CH₃ / CH₃

6-Acetoxy-pseudocumol, [2.3.5-Trimethyl-phenyl]-acetat, Isopseudocumenylacetat $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Flüssigkeit. Kp: 241° (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 193). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid 2-Oxy-3.4.5-trimethyl-acetophenon.

3.5-Dibrom-6-oxy-pseudocumol, 4.6-Dibrom-isopseudocumenol $C_9H_{10}OBr_2$, Formel I (H 518). *B.* Durch Einw. von Brom auf 2.3.5-Trimethyl-phenol in Eisessig (v. AUWERS, SAURWEIN, *B.* **55**, 2388; HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 315; *C.* **1929** I, 872). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148—150° (v. AU., S.), 149—150° (H.).

$1^1.1^1$-Dichlor-3.5-dibrom-6-oxy-pseudocumol, 3.5-Dibrom-6-oxy-2.4-dimethyl-1-dichlormethyl-benzol, 3.5-Dibrom-6-oxy-2.4-dimethyl-benzylidenchlorid $C_9H_8OCl_2Br_2$, Formel II. *B.* Aus 3.5-Dibrom-6-oxy-2.4-dimethyl-benzaldehyd beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Benzol (LINDEMANN, FORTH, *A.* **435**, 229; vgl. L., MÜHLHAUS, *A.* **446**, 11 Anm. 3). — Nadeln (aus Benzin). F: 114—115°.

I. CH₃ / HO· ·CH₃ / Br· ·Br / CH₃ — II. CHCl₂ / HO· ·CH₃ / Br· ·Br / CH₃ — III. CH₃ / HO· ·CH₃ / O₂N· / CH₃ — IV. CH(N₃)₂ / HO· ·CH₃ / Br· ·Br / CH₃

5-Nitro-6-oxy-pseudocumol, 6-Nitro-isopseudocumenol $C_9H_{11}O_3N$, Formel III. *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf eine Lösung von 2.3.5-Trimethyl-phenol in Eisessig (v. AUWERS, SAURWEIN, *B.* **55**, 2388). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 78° bis 79°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Petroläther und Alkohol. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Löst sich in Alkalien mit dunkelroter Farbe.

3.5-Dibrom-$1^1.1^1$-diazido-6-oxy-pseudocumol, 3.5-Dibrom-6-oxy-2.4-dimethyl-1-diazidomethyl-benzol, 3.5-Dibrom-6-oxy-2.4-dimethyl-benzylidenazid $C_9H_8ON_6Br_2$, Formel IV. *B.* Aus 3.5-Dibrom-6-oxy-2.4-dimethyl-1-dichlormethyl-benzol beim Behandeln mit Natriumazid in Eisessig (LINDEMANN, MÜHLHAUS, *A.* **446**, 11). — Prismen (aus Benzin). F: 64° (Zers.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 5.7-Dibrom-4.6-dimethyl-indoxazen (Syst. Nr. 4195).

27. ***2-Oxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 2-Oxy-mesitylen, 2.4.6-Trimethyl-phenol, Mesitol*** $C_9H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (H 518; E I 256). *B.* Aus 3-Oxy-2.4.6-trimethyl-acetophenon durch Erhitzen mit Phosphorsäure (v. AUWERS, MAUSS, *B.* **61**, 1504). — Liefert bei der Oxydation mit feuchtem Silberoxyd in Benzol im Rohr bei 50° 3.5.3'.5'-Tetramethyl-stilbenchinon (GOLDSCHMIDT, BERNARD, *B.* **56**, 1964, 1965; vgl. PORTER, THURBER, *Am. Soc.* **43**, 1197). Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Benzol entsteht 2-Chlor-mesitylen (ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 108). Reaktion mit Benzoesäure-p-tolylester und mit Chloressigsäure-p-tolylester in Gegenwart von Aluminiumchlorid: v. AU., M., *A.* **464**, 307, 308.

CH₃ / ·OH / CH₃· ·CH₃

2-Methoxy-mesitylen, Methyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äther, Methylmesityläther, Mesitolmethyläther $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot O\cdot CH_3$ (H 519; E I 256). Gibt bei der Einw. von Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in geringer Menge 3-Oxy-2.4.6-trimethyl-benzaldehyd(?) oder einen Oxy-dimethyl-benzaldehyd vom Schmelzpunkt 106—107° (v. AUWERS, MAUSS, *B.* **61**, 1506). Liefert mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff wenig 3-Oxy-2.4.6-trimethyl-acetophenon.

2-Äthoxy-mesitylen, Äthyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äther, Äthylmesityläther, Mesitoläthyläther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Öl. Kp: 217° (v. AUWERS, *A.* **422**, 180). $D_4^{13,9}$: 0,9364. $n_\alpha^{13,9}$: 1,4949; $n_D^{13,9}$: 1,4986; $n_\beta^{13,9}$: 1,5093; $n_\gamma^{13,9}$: 1,5183.

2-Acetoxy-mesitylen, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-acetat, Mesitylacetat $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Öl. Kp: 236° (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 193). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid 2-Oxy-3.4.5-trimethyl-acetophenon und wenig 4-Oxy-3.5-dimethyl-acetophenon (v. AU., B., W., *A.* **447**, 193; v. AU., MAUSS, *B.* **61**, 1499 Anm. 6). Reaktionen mit p-Kresol, p-Tolylchloracetat und p-Tolylbenzoat in Gegenwart von Aluminiumchlorid: v. AU., M., *A.* **464**, 306, 308.

2.4.6-Trimethyl-phenoxyessigsäure, Mesitoxyessigsäure, O-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-glykolsäure $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verreiben von Mesitol mit Chloressigsäure und Natriumhydroxyd (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 154). — Nadeln. F: 131,5°.

4.6-Diazido-2-oxy-mesitylen, 3.5-Diazido-mesitol $C_9H_{10}ON_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 3.5-Diamino-mesitol mit Natriumnitrit und kalter verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Natriumazid (MORGAN, DAVIES, *Soc.* **123**, 235). — Nadeln (aus Petroläther). F: 67°. Löslich in Alkalilaugen, wird daraus durch Säuren gefällt. — Färbt sich am Licht braun. Wird durch konz. Schwefelsäure zersetzt. — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung, die beim Ansäuern verschwindet.

[Formel: CH_3; N_3, OH; CH_3, CH_3; N_3]

2-Phenylsulfon-mesitylen, Phenylmesitylsulfon, 2.4.6-Trimethyl-diphenylsulfon $C_{15}H_{16}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Mesitylen-sulfonsäure-(2) durch Einw. von Benzol-Dampf bei 160° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (H. MEYER, *A.* **433**, 344). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 116°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

[Formel: $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$]

2-p-Tolylsulfon-mesitylen, p-Tolylmesitylsulfon, 2.4.6.4'-Tetramethyl-diphenylsulfon $C_{16}H_{18}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Mesitylen-sulfonsäure-(2) durch Einw. von Toluol-Dampf bei 160—165° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (H. MEYER, *A.* **433**, 344). Aus p-Toluolsulfonsäurechlorid und Mesitylen sowie aus Mesitylen-sulfonsäure-(2)-chlorid und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (M.). — Nadeln (aus 75%igem Alkohol). F: 119°.

[Formel: $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$]

2-asymm.-m-Xylenylsulfon-mesitylen, asymm.-m-Xylenylmesitylsulfon, 2.4.6.2'.4'-Pentamethyl-diphenylsulfon $C_{17}H_{20}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Mesitylen-sulfonsäure-(2) durch Einw. von m-Xylol-Dampf bei 160° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (H. MEYER, *A.* **433**, 344). Aus Mesitylen-sulfonsäure-(2)-chlorid und m-Xylol sowie aus m-Xylol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Mesitylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid (M.). — Platten. F: 149°.

[Formel: $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$]

2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-diphenylsulfon, Dimesitylsulfon $C_{18}H_{22}O_2S = [(CH_3)_3C_6H_2]_2SO_2$. *B.* Durch Kondensation von Mesitylen-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Mesitylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H. MEYER, *A.* **433**, 341). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°.

2.4.6-Trimethyl-triphenyltelluroniumhydroxyd, Diphenylmesityltelluroniumhydroxyd $C_{21}H_{22}OTe = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot Te(C_6H_5)_2 \cdot OH$. — Jodid $C_{21}H_{21}Te \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 153—154° (LEDERER, *B.* **53**, 1445). Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $C_{21}H_{21}Te \cdot I + HgI_2$. Pulver (aus Alkohol). F: 93—94° (L.). Leicht löslich in Alkohol.

28. *Oxy-Verbindung* $C_9H_{12}O = C_9H_{11} \cdot OH$ *aus Braunkohle.* *V.* In den wasserdampfflüchtigen alkalilöslichen Bestandteilen eines Braunkohlen-Urteers (FROMM, ECKHARD, *B.* **56**, 951). — Kp_4: 75—80°. — Das Phenylurethan $C_{16}H_{17}O_2N$ schmilzt bei 127°[1]).

[GOTTFRIED]

---

[1]) Hiernach könnte 5-Methyl-2-äthyl-phenol (S. 479) oder 2.3.4-Trimethyl-phenol (S. 479) vorliegen (BEILSTEIN-Redaktion).

5. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O$.

1. ***2-Oxy-1-butyl-benzol, 2-Butyl-phenol, 1-[2-Oxy-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-benzylaceton mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (MARUI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* 17, 698; *C.* **1928** II, 1325). Beim Erwärmen einer Lösung von diazotiertem 2-Butyl-anilin auf 60° (READ, MULLIN, *Am. Soc.* **50**, 1764). — Brennend schmeckendes Öl. Kp_{11}: 101—102° (MA.); Kp_{14}: 113—115°; Kp_{760}: 234—237° (READ, MU.). D_4^{20}: 0,975 (READ, MU.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol (RETTGER, PLASTRIDGE, VALLEY, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [I] **111**, 287; *C.* **1929** I, 2544). Extrahierbarkeit von 2-Butyl-phenol aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA. *C. r.* **187**, 347. — Gibt mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol eine grüne Färbung (MA.). — Desinfizierende Wirkung: READ, MU.; RETT., P., V.

2. ***3-Oxy-1-butyl-benzol, 3-Butyl-phenol, 1-[3-Oxy-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von diazotiertem 3-Butyl-anilin auf 60° (READ, MULLIN, *Am. Soc.* **50**, 1765). — Kp_{758}: 247—249°; D_4^{20}: 0,974 (READ, MU.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol (RETTGER, PLASTRIDGE, VALLEY, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [I] **111**, 287; *C.* **1929** I, 2544). — Desinfizierende Wirkung: READ, MU.; RETT., P., V.

3. ***4-Oxy-1-butyl-benzol, 4-Butyl-phenol, 1-[4-Oxy-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl-butan bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° (v. BRAUN, *A.* **472**, 74). Beim Erwärmen einer Lösung von diazotiertem 4-Butyl-anilin (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 114). — Schwach nach Phenol riechendes Öl. Kp_{765}: 248° (REI., H.); Kp_{751}: 246—250°; Kp_9: 121—123° (READ, MULLIN, *Am. Soc.* **50**, 1764); Kp_{15}: 138—141° (v. B.). D_4^{20}: 0,978 (READ, MU.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol (RETTGER, PLASTRIDGE, VALLEY, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [I] **111**, 287; *C.* **1929** I, 2544). Extrahierbarkeit von 4-Butyl-phenol aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347. — Ätzt die Haut sehr stark (v. B.). Desinfizierende Wirkung: TILLEY, SCHAFFER, *J. Bacteriol.* **12**, 307; *C.* **1927** II, 958; READ, MU.; RETT., P., V. — Das Phenylurethan schmilzt bei 115° (REI., H.).

4-Methoxy-1-butyl-benzol, 4-Butyl-anisol $C_{11}H_{16}O = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 522; E I 257). *B.* Durch Hydrierung von 1-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(2) in Gegenwart von Palladium in methylalkoholischer Lösung (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 544). Durch Reduktion von 4-Methoxy-butyrophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (SKRAUP, NIETEN, *B.* **57**, 1300). Neben 4-Methoxy-1-butyl-cyclohexan und anderen Produkten durch Hydrierung von 4-Methoxy-benzylaceton in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 433). — Anisartig riechendes Öl. Kp: 223—224°; Kp_{30}: 122—123° (SK., N.); Kp_{10}: 104—105° (v. B., SCH.). D_4^{19}: 0,9396; n_D^{19}: 1,5045 (v. B., SCH.). — Gibt beim Erhitzen auf 310—320° im Rohr 4-Propyl-anisol und andere Produkte (SK., N.). Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 4-Methoxy-1-butyl-benzolsulfonsäure-(3?) (SK., N.).

4-Acetoxy-1-butyl-benzol, [4-Butyl-phenyl]-acetat $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Anisartig riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 138—141° (v. BRAUN, *A.* **472**, 74).

4. ***[α-Oxy-butyl]-benzol, Propylphenylcarbinol, 1-Oxy-1-phenyl-butan, 1-Phenyl-butanol-(1)*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$.

a) ***Rechtsdrehende Form.*** Zur Darstellung vgl. LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 359. — Nicht optisch rein erhalten. $[\alpha]_D^{20}$: +26,9° (Äther; c = 10). — Gibt bei der Einw. von Thionylchlorid rechtsdrehendes Propylphenylchlormethan, beim Behandeln mit Bromwasserstoff rechtsdrehendes Propylphenylbrommethan.

b) ***Linksdrehende Form.*** *B.* Aus der inakt. Form über den sauren Phthalsäureester und dessen Strychninsalz (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 355, 359). — $Kp_{ca.\,15}$: 120° bis 121°. $[\alpha]_D^{20}$: —57,2° (c = 5). — Gibt mit Thionylchlorid linksdrehendes Propylphenylchlormethan.

c) ***Derivat eines Propylphenylcarbinols unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

[α-Mercapto-butyl]-benzol, Propyl-phenyl-methylmercaptan $C_{10}H_{14}S = C_6H_5\cdot CH(SH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Kochen von linksdrehendem Propyl-phenyl-chlormethan mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 379). — $Kp_{ca.\,15}$: 132—133°. $[\alpha]_D^{20}$: +40,2° (c = 5). — Die bei der Oxydation mit Permanganat, Kaliumdichromat oder Wasserstoffperoxyd erhaltene Sulfonsäure ist optisch inaktiv.

d) ***Inaktive Form, dl-Propylphenylcarbinol*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 522; E I 257). *B.* Durch Hydrierung von ω-Äthyliden-acetophenon in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Aceton bei 17° (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 304). — Erstarrt bei starker Kühlung zu Nadeln: F: 14,5° (STR., G.), 10,2° (VERNIMMEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 99; *C.* **1924** II, 1341). Kp_{19}: 114—115° (STR., G.); Kp_{12}: 113—115° (V.); $Kp_{8,5}$: 107° bis 108° (STEPHENS, *Am. Soc.* **50**, 190); $Kp_{0,5}$: 78—78,2° (NORRIS, CORTESE, *Am. Soc.* **49**, 2645). D_4^{25}: 0,9697 (N., C.); D_{20}^{20}: 0,9809 (V.). Viscosität bei 25°: 0,114 g/cmsec (LEVENE, ROTHEN, *J. biol. Chem.* **81**, 364). n_D^{20}: 1,5167 (V.). — Liefert bei der Destillation in Gegenwart von Infusorienerde 1-Phenyl-buten-(1) (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] **8**, 305). Bei der Oxydation mit trocknem Sauerstoff bei 102—104° erhält man eine Flüssigkeit vom Kp_{12}: 173° bis 175°, Propylphenylketon und wenig Benzoesäure (STR.). Gibt beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure [α-Brom-butyl]-benzol (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1166); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 79,7°: LEVENE, ROTHEN, *J. biol. Chem.* **81**, 361. Liefert beim Erhitzen mit 1% p-Toluolsulfonsäure auf 95—100° bei 16 mm Druck α.α'-Diphenyl-dibutyläther (VERNIMMEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 100). Geschwindigkeit der Umsetzung mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther bei 25°: NORRIS, CORTESE, *Am. Soc.* **49**, 2648; N., *Ph. Ch.* **130**, 668.

α.α'-Diphenyl-dibutyläther $C_{20}H_{26}O = [C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)]_2O$ (E I 257). *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von Propylphenylcarbinol mit 1% p-Toluolsulfonsäure auf 95—100° bei 16 mm Druck (VERNIMMEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 100; *C.* **1924** II, 1341). — Kp_{18}: 178° bis 179°. D_0^0: 0,9907; D_{20}^{20}: 0,9769. n_α^{20}: 1,5232; n_D^{20}: 1,5275; n_β^{20}: 1,5381.

[α-Phenyl-butyl]-carbamat, Propylphenylcarbinolurethan $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog Äthylphenylcarbinol-urethan (S. 471). — F: 80° (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] **27**, 860).

[β.γ-Dichlor-α-oxy-butyl]-benzol, 2.3-Dichlor-1-oxy-1-phenyl-butan $C_{10}H_{12}OCl_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 1,5 Mol Phenylmagnesiumbromid auf 1 Mol α.β-Dichlor-butyraldehyd in Äther unter Kühlung (HELFERICH, BESLER, *B.* **57**. 1278). — Sirup von schwach aromatischem Geruch. Kp_{14}: 162—168°. D_4^{18}: 1,2355. n_D^{18}: 1,5500. Unlöslich in Wasser, mischbar mit organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Liefert beim Erwärmen mit 50%iger Kalilauge auf 40° bis 50° 3-Chlor-1.2-oxido-1-phenyl-butan (Syst. Nr. 2366).

[β.β.γ-Trichlor-α-oxy-butyl]-benzol, 2.2.3-Trichlor-1-oxy-1-phenyl-butan $C_{10}H_{11}OCl_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CCl_2\cdot CHCl\cdot CH_3$ (E I 257). Zur Bildung aus Phenylmagnesiumbromid und α.α.β-Trichlor-butyraldehyd vgl. HELFERICH, BESLER, *B.* **57**, 1279. — Krystalle (aus Petroläther). F: 53°. Kp_{13}: 172—173°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Liefert bei längerem Behandeln mit 50%iger Kalilauge bei 40—50° Benzaldehyd und harzige Produkte.

4-Brom-1-[α-oxy-butyl]-benzol, Propyl-[4-brom-phenyl]-carbinol $C_{10}H_{13}OBr = C_6H_4Br\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-phenylmagnesiumbromid und Butyraldehyd oder besser aus 4-Brom-benzaldehyd und Propylmagnesiumbromid in Äther (QUELET, *C. r.* **186**, 236; *Bl.* [4] **45**, 93). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{11}: 147°. D_4^{11}: 1,339. n_D^{11}: 1,558. — Gibt beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf ca. 180° 4-Brom-1-α-butenyl-benzol. Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd erhält man ein Produkt vom Kp_{14}: ca. 125°, wahrscheinlich ein Gemisch aus 4-Brom-1-α-butenyl-benzol und einem Isomeren. — Phenylurethan. F: 83°.

α.α'-Diphenyl-dibutylsulfid $C_{20}H_{26}S = [C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)]_2S$. *B.* Durch Einw. von Schwefeldioxyd auf die Magnesiumverbindung aus [α-Brom-butyl]-benzol (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1167). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96°.

5. ***[β-Oxy-butyl]-benzol, Äthylbenzylcarbinol, 2-Oxy-1-phenyl-butan, 1-Phenyl-butanol-(2)*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$.

[β-Methoxy-butyl]-benzol, Äthylbenzylcarbinol-methyläther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyl-[α.γ-dichlor-propyl]-äther und Benzylmagnesiumbromid in Äther (DULIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 588). — Anisartig riechende Nadeln (aus Alkohol). F: 34°. Kp_{12}: 130°. D^{74}: 0,983. n_D^{74}: 1,5500. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und in Phenol.

6. ***[γ-Oxy-butyl]-benzol, Methyl-β-phenäthyl-carbinol, β-Benzyl-isopropylalkohol, 3-Oxy-1-phenyl-butan, 1-Phenyl-butanol-(3)*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-Methyl-β-phenäthyl-carbinol*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (E I 257). Gibt beim Erhitzen mit überschüssiger Ameisensäure auf 100° das Formiat (S. 487), mit äquimolekularen Mengen Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid bei 100° das Acetat bzw. Propionat (S. 487) (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1098).

Formiat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CHO)\cdot CH_3$. *B.* s. S. 486 beim Carbinol. — Kp_{15}: 120° (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1100). D_4^t zwischen 14,5° (1,0132) und 114,5° (0,9330): H., K. n_D^{20}: 1,4978; Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4934) und 404,6 mμ (1,5217) bei 20°: H., K. α_D^{20}: —10,05° (l = 5 cm); Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen 20° und 140°: H., K.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* s. S. 486 beim Carbinol. — Kp_{18}: 130° (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1100). D_4^t zwischen 17° (0,9874) und 117,5° (0,9042): H., K. n_D^{20}: 1,5012; Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4968) und 404,6 mμ (1,5253) bei 20°: H., K. α_D^{16}: +0,83° (l = 5 cm); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 16° und 140°: H., K.

Propionat $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* s. S. 486 beim Carbinol. — Kp_{16}: 141° (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1100). D_4^t zwischen 13° (0,9851) und 117° (0,8970): H., K. n_D^{20}: 1,4947; Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4906) und 404,6 mμ (1,5179) bei 20°: H., K. α_D^{14}: —1,38° (l = 5 cm); Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen 14° und 140°: H., K.

b) ***Inaktive Form, dl-Methyl-β-phenäthyl-carbinol*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (H 522; E I 258). *B.* Bei allmählichem Zutropfen einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak zu einer Lösung von Benzylaceton oder Benzylidenaceton und überschüssigem Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak zwischen —80° und —50° (SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **57**, 1685). Durch Hydrierung von Benzylidenaceton mit 2 Mol Wasserstoff bei Gegenwart von Platinoxyd oder Palladiumoxyd und Eisen(II)-sulfat in 90%igem Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (KERN, SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1157) sowie in Gegenwart von Nickel ohne Lösungsmittel unter ca. 25 Atm. Druck bei 145° (v. BRAUN, KOCHENDÖRFER, *B.* **56**, 2174). In geringerer Menge neben Benzylaceton durch Hydrierung von Benzylidenaceton in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Aceton bei 18° (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 302). Durch Reduktion von Benzylidenaceton mit Magnesium in Methanol unter Kühlung (ZECHMEISTER, ROM, *A.* **468**, 126). — Kp_{750}: 238° (korr.); Kp_{15}: 123—124° (korr.) (Z., R.). n_D^{17}: 1,513 (K., SH., A.).

Isovalerianat $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. D^{15}: 0,9582 (RECLAIRE, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **10**, 191; *C.* **1924** II, 2616). — Verseifung mit alkoh. Kalilauge: R.

7. ***[δ-Oxy-butyl]-benzol, δ-Phenyl-butylalkohol, 4-Oxy-1-phenyl-butan, 1-Phenyl-butanol-(4)*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_4\cdot OH$ (E I 258). *B.* Bei aufeinanderfolgender Umsetzung von Trimethylenchlorhydrin mit Äthylmagnesiumbromid und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (CONANT, KIRNER, *Am. Soc.* **46**, 242). Aus β-Phenäthylmagnesiumbromid und Äthylenoxyd (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2912). — Zur Darstellung aus γ-Phenyl-propylmagnesiumbromid und Paraformaldehyd vgl. noch CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2510. — Kp_4: 117—119° (CON., K.); Kp_{17}: 140° (CL., Co.).

8. ***4-Oxy-1-sek.-butyl-benzol, 4-sek.-Butyl-phenol, 2-[4-Oxy-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{14}O = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

a) ***Rechtsdrehende Form.*** *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-sek.-Butyl-phenylschwefelsäure bei Einw. von Pilzsulfatase oder von tierischer Sulfatase (FROMAGEOT, *Bio. Z.* **208**, 486; vgl. a. FR., zit. bei WEINMANN, *Bio. Z.* **205**, 218). — Krystalle (aus Äther). F: 57—58°. $[\alpha]_D^{20}$: +13,3° (m-Xylol; c = 14).

b) ***Linksdrehende Form.*** *B.* Aus dem durch Sulfatase nicht gespaltenen Anteil des Kaliumsalzes der 4-sek.-Butyl-phenylschwefelsäure beim Kochen mit Salzsäure (FROMAGEOT, *Bio. Z.* **208**, 488). — Wurde nicht optisch rein erhalten. $[\alpha]_D^{20}$: —2,2° (m-Xylol; c = 19).

c) ***Inaktive Form*** (H 522). *B.* Bei längerem Erhitzen von Butylalkohol und Phenol mit geschmolzenem Zinkchlorid, neben anderen Produkten (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 122). Aus sek.-Butylalkohol und Phenol in Gegenwart von 70%iger Schwefelsäure bei ca. 80° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 734). Aus 4-[α-Methyl-propenyl]-phenol bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° (v. BRAUN, *A.* **472**, 71). Neben anderen Produkten aus 2.2-Bis-[4-oxy-phenyl]-butan bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf 100° (v. BRAUN, *A.* **472**, 72) oder bei der Hydrierung in Gegenwart eines wismuthaltigen Nickelkatalysators unter Druck bei ca. 160° (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D.R.P. 467640; *Frdl.* **16**, 2882). Durch Verkochen von diazotiertem 4-sek.-Butyl-anilin (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 121). — F: 59° (R., H.), 58—59° (FROMAGEOT, *Bio. Z.* **208**, 485), 54° (v. BRAUN), 53—54° (MEYER, BERNHAUER). Kp: 238° (R., H.); Kp_{14}: 124—125° (FR.); Kp_{12}: 120° (v. B.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in den meisten übrigen

organischen Lösungsmitteln (R., H.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter Druck oberhalb 200° 1-sek.-Butyl-cyclohexanol-(4) (v. B.). Liefert mit verd. Salpetersäure in der Kälte 2 (oder 3)-Nitro-4-sek.-butyl-phenol (R., H.). Gibt ein flüssiges, bei 0° erstarrendes Phenylurethan (R., H.). — Bei Verfütterung an Kaninchen wird die rechtsdrehende Komponente stärker abgebaut als die linksdrehende (FROMAGEOT, *Bio. Z.* **208**, 490).

4-Acetoxy-1-sek.-butyl-benzol, [4-sek.-Butyl-phenyl]-acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 522). Kp_{760}: 244—246° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 122).

Mono-[4-sek.-butyl-phenyl]-sulfat, 4-sek.-Butyl-phenylschwefelsäure $C_{10}H_{14}O_4S = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 4-sek.-Butylphenol beim Versetzen mit Chlorsulfonsäure in Pyridin + Chloroform unter Eiskühlung und allmählichem Erwärmen auf 40° (FROMAGEOT, *Bio. Z.* **208**, 485). — Das Kaliumsalz gibt bei der Einw. von Pilzsulfatase oder tierischer Sulfatase rechtsdrehendes 4-sek.-Butyl-phenol. — $KC_{10}H_{13}O_4S$. Blättchen (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

2 (oder 3)-Nitro-4-sek.-butyl-phenol $C_{10}H_{13}O_3N = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus 4-sek.-Butyl-phenol und verd. Salpetersäure unter Kühlung (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 123). — Öl. Kp_{80}: 196—200°.

9. ***Methyl-äthyl-phenyl-carbinol, 2-Oxy-2-phenyl-butan, 2-Phenyl-butanol-(2)*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_2H_5$ (H 523; E I 258). *B.* Aus Methyläthylketon und Phenylmagnesiumbromid in Äther (WIENHAUS, TREIBS, *B.* **56**, 1651). Aus Methyläthylketon-cyanhydrin und 2 Mol Phenylmagnesiumbromid, neben anderen Produkten (GEURDEN, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 709; *C.* **1926** I, 3147). — Kp_{20}: 105—107° (G.); Kp_{14}: 103—105° (W., T.). — Gibt mit Chromtrioxyd eine rote Färbung, die besonders im Licht sehr rasch verschwindet (W., T.).

10. ***4-Oxy-2-phenyl-butan, γ-Phenyl-butylalkohol, 2-Phenyl-butanol-(4)*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 258).

E I 258, Z. 13—6 v. u. Nach einer Privat-Mitteilung von COHEN *sind die hier gebrachten Angaben von* COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* **107**, *901 zu streichen.*

11. ***1-Oxy-2-phenyl-butan, β-Phenyl-butylalkohol, 2-Phenyl-butanol-(1)*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Äthylphenylessigsäure-amid mit Natrium und Alkohol, neben β-Phenyl-butylamin (RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* **184**, 32; *A. ch.* [10] **8**, 284). — Kp_{15}: 120—121°. — Liefert bei der Destillation über Infusorienerde bei 300—400° β-Äthyl-styrol und wenig α-Äthyl-styrol (R., A., *A. ch.* [10] **8**, 304). — Das Phenylurethan schmilzt bei 58—59° (R., A., *A. ch.* [10] **8**, 284).

12. ***4-Oxy-1-isobutyl-benzol, 4-Isobutyl-phenol, 2-Methyl-1-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-1-isobutyl-benzol, 4-Isobutyl-anisol $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (E I 258). *B.* Durch Reduktion von 2-Methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) mit Natrium und Alkohol (LE BRAZIDEC, *Bl.* [4] **31**, 263). — Flüssigkeit von schwach anisartigem Geschmack. Kp_{15}: 123—125°. D^0: 0,9887.

13. ***[α-Oxy-isobutyl]-benzol, Isopropylphenylcarbinol, 1-Oxy-2-methyl-1-phenyl-propan, 2-Methyl-1-phenyl-propanol-(1)*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***Rechtsdrehende Form.*** *B.* Aus der inaktiven Form über den sauren Phthalsäureester und dessen Cinchonidinsalz (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 360). — $Kp_{ca. 15}$: 124—125°. $[\alpha]_D^{20}$: +47,7° (c = 7). — Gibt beim Sättigen mit Bromwasserstoff bei 0° rechtsdrehendes Isopropylphenylbrommethan.

b) ***Linksdrehende Form.*** Nicht optisch rein erhalten. $[\alpha]_D^{20}$: —25,2° (c = 23) (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 363). — Gibt bei der Einw. von Thionylchlorid linksdrehendes Isopropylphenylchlormethan.

c) ***Derivat eines Isopropylphenylcarbinols unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

[α-Mercapto-isobutyl]-benzol, Isopropyl-phenyl-methylmercaptan $C_{10}H_{14}S = C_6H_5\cdot CH(SH)\cdot CH(CH_3)_2$. Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Kochen von linksdrehendem Isopropylphenylchlormethan mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 380). — $Kp_{ca. 15}$: 92—96°. $[\alpha]_D^{20}$: +15,2° (Äther; c = 7). — Die bei der Oxydation mit Permanganat, Dichromat oder Wasserstoffperoxyd erhaltene Sulfonsäure ist opt.-inakt.

d) ***Inaktives Isopropylphenylcarbinol*** (H 523; E I 259). Kp_9: 97,5—98,5° (STEPHENS, *Am. Soc.* **50**, 190); Kp_7: 101—104° (CONANT, BLATT, *Am. Soc.* **50**, 554). — Liefert bei der Oxydation mit trocknem Sauerstoff bei 102—104° eine Flüssigkeit vom Kp_{12}: 163° bis 164° und etwas Benzoesäure (ST.).

14. ***[β-Oxy-isobutyl]-benzol, Phenyl-tert.-butylalkohol, Dimethyl-benzyl-carbinol, 2-Oxy-2-benzyl-propan, 2-Methyl-1-phenyl-propanol-(2)*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (H 523; E I 259). Kp_{11}: 108° (ZELINSKY, GAWERDOWSKAJA, *B.* **61**, 1052). — Spaltet sich in Berührung mit Glaswolle bei ca. 600° und Atmosphärendruck unter Bildung von Aceton (GRIGNARD, CHAMBRET, *C. r.* **182**, 302). Liefert bei der Hydrierung über aktiver oder platinierter Kohle bei 300° Isobutylbenzol (Z., G.).

Dimethyl-[α-jod-benzyl]-carbinol, 1-Jod-2-methyl-1-phenyl-propanol-(2), α.α-Dimethyl-α'-phenyl-äthylenglykol-jodhydrin $C_{10}H_{13}OI = C_6H_5\cdot CHI\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus β.β-Dimethyl-styrol beim Behandeln mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd in feuchtem Äther (TIFFENEAU, ORECHOW, *C. r.* **172**, 389; *Bl.* [4] **29**, 815). — Dickes gelbliches, an der Luft sehr unbeständiges Öl. — Die äther. Lösung liefert mit überschüssigem gepulvertem Kaliumhydroxyd unter Kühlung α.α-Dimethyl-α'-phenyl-äthylenoxyd, und geringe Mengen β.β-Dimethyl-styrol und Methyl-α-phenäthyl-keton; bei der Einw. von Silbernitrat-Lösung entsteht außerdem α.α-Dimethyl-α'-phenyl-äthylenglykol.

1-Jod-2-methoxy-2-methyl-1-phenyl-propan $C_{11}H_{15}OI = C_6H_5\cdot CHI\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus β.β-Dimethyl-styrol beim Behandeln mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd in absol. Methanol (TIFFENEAU, ORECHOW, *C. r.* **172**, 388; *Bl.* [4] **29**, 819). — Stark riechende Flüssigkeit, die sich am Licht allmählich zersetzt. — Liefert mit alkoh. Kalilauge 1-Oxy-2-methoxy-2-methyl-1-phenyl-propan.

15. ***2-Oxy-1-tert.-butyl-benzol, 2-tert.-Butyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot OH$ [1]). Extrahierbarkeit aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347.

16. ***4-Oxy-1-tert.-butyl-benzol, 4-tert.-Butyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 524; E I 259). *B.* Aus Phenol und Isobutylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 537). Beim Erwärmen von Phenol und Isobutylalkohol mit 70%iger Schwefelsäure auf 80° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 733). — F: 98° (M., B.), 99—100° (HENRY, SHARP, *Soc.* **1926**, 2434). Extrahierbarkeit aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347. — Bactericide Wirkung: HENRY, SHARP, BROWN, *Biochem. J.* **19**, 517. — Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 212. — Natriumsalz. Lösungsvermögen wäßr. Lösungen für Cyclohexanol: M., B., *M.* **53/54**, 724.

4-tert.-Butyl-phenoxyacetaldehyd $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen des Diäthylacetals (s. u.) mit verd. Schwefelsäure + Essigsäure (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1168). — Angenehm riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack. Kp_5: 122—123°. D^{20}: 1,024. n_D^{20}: 1,5142. — Geht an der Luft in eine weiße Masse über.

Diäthylacetal $C_{16}H_{26}O_3 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-tert.-Butyl-phenol und Chloracetal mit Kalilauge in Gegenwart von Kupferpulver (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1167). — Schwach riechende viscose Flüssigkeit. Kp_5: 151—152°. D^{15}: 0,9740. n_D^{15}: 1,4866.

Semicarbazon $C_{13}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 190—191° (Maquennescher Block) (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1168).

4-tert.-Butyl-phenoxyaceton $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol 4-tert.-Butyl-phenol mit 1 Mol Chloraceton und 1—1,5 Mol gepulvertem Kaliumhydroxyd bei Gegenwart von Kupferpulver (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 537). — Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch. Kp_5: 131°. n_D^{19}: 1,5085. — Schwärzt Silbernitrat in der Kälte langsam.

Semicarbazon $C_{14}H_{21}O_2N_3 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 164° (Maquennescher Block) (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 537).

2.6-Dinitro-4-tert.-butyl-phenol $C_{10}H_{12}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (H 525). *B.* Bei der Einw. von eiskalter konzentrierter Salpetersäure auf 2.6-Bis-acetoxymercuri-4-tert.-butyl-phenol (Syst. Nr. 2350) (HENRY, SHARP, *Soc.* **1926**, 2434). — F: 97—98°.

C(CH3)3
O2N· ·NO2
OH

[1]) Diese Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] näher beschrieben (vgl. DOW, Chemical Co., A. P. 1972599; *C.* **1935** I, 2407).

17. ***[Oxy-tert.-butyl]-benzol, β-Phenyl-isobutylalkohol, 1-Oxy-2-methyl-2-phenyl-propan, 2-Methyl-2-phenyl-propanol-(1)*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (E I 259). *B.* Aus α-Phenyl-isobuttersäureisoamylester beim Kochen mit Natrium und Isoamylalkohol (DARZENS, LÉVY, *C. r.* **189**, 1288). — Riecht schwach nach Maiglöckchen (D., L.). Kp_{11}: 116—117°; D^0: 1,013 (D., L.). — Gibt beim Leiten des Dampfes über Infusorienerde bei 300—400° fast ausschließlich β.β-Dimethyl-styrol; bei der Einw. von Thionylchlorid in Gegenwart oder Abwesenheit von Pyridin entstehen α.β-Dimethyl-styrol, β.β-Dimethyl-styrol und β-Phenyl-isobutylchlorid (HALLER, RAMART, *C. r.* **174**, 1212).

Verbindung $C_{10}H_{13}Cl$ (E I 259). Ist als [Chlor-tert.-butyl]-benzol (s. E II **5**, 320) erkannt worden (HALLER, RAMART, *C. r.* **174**, 1212).

Verbindung $C_{10}H_{14}O$ (E I 259). Ist als β-Phenyl-isobutylalkohol (s. o.) erkannt worden (HALLER, RAMART, *C. r.* **174**, 1212).

1-Äthoxy-2-methyl-2-phenyl-propan, Äthyl-[β-phenyl-isobutyl]-äther $C_{12}H_{18}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{13}: 72° (DARZENS, LÉVY, *C. r.* **189**, 1289).

1-Acetoxy-2-methyl-2-phenyl-propan, [β-Phenyl-isobutyl]-acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp_{13}: 127° (DARZENS, LÉVY, *C. r.* **189**, 1289).

3-Chlor-1-oxy-2-methyl-2-phenyl-propan $C_{10}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1.3-Dioxy-2-methyl-2-phenyl-propan bei 2-stdg. Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf 80° oder bei längerem Aufbewahren mit Thionylchlorid in Pyridin und nachfolgendem $1^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 105° (MILLS, BAINS, *Soc.* **127**, 2504). — Flüssig. Kp_{15}: 117—118°.

3-Brom-1-oxy-2-methyl-2-phenyl-propan $C_{10}H_{13}OBr = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Bromwasserstoff auf 1.3-Dioxy-2-methyl-2-phenyl-propan in wenig Eisessig anfangs bei 0°, zuletzt bei 100° (MILLS, BAINS, *Soc.* **127**, 2504). — Flüssig. Kp_{15}: 173°.

3-Brom-1-acetoxy-2-methyl-2-phenyl-propan $C_{12}H_{15}O_2Br = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3-Diacetoxy-2-methyl-2-phenyl-propan in Eisessig bei wiederholtem Einleiten von Bromwasserstoff bei 90—95° (MILLS, BAINS, *Soc.* **127**, 2505). — Flüssig. Kp_{18}: 174—174,5°.

18. ***1-Methyl-2-[α-oxy-propyl]-benzol, 2-[α-Oxy-propyl]-toluol, Äthyl-o-tolyl-carbinol, 1-Oxy-1-o-tolyl-propan, 1-o-Tolyl-propanol-(1)*** $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propionaldehyd und o-Tolylmagnesiumbromid (EISENLOHR, SCHULZ, *B.* **57**, 1817). — Kp_{25}: 128—129°. — Liefert bei der Destillation über Kaliumpyrosulfat α-Methyl-β-o-tolyl-äthylen.

19. ***1-Methyl-2-[β-oxy-propyl]-benzol, 2-[β-Oxy-propyl]-toluol, β-o-Tolyl-isopropylalkohol, 2-Oxy-1-o-tolyl-propan, 1-o-Tolyl-propanol-(2)*** $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

2-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-toluol, β'-Chlor-β-o-tolyl-isopropylalkohol, 3-Chlor-2-oxy-1-o-tolyl-propan $C_{10}H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von o-Tolylmagnesiumbromid auf Epichlorhydrin in Äther (READ, LATHROP, CHANDLER, *Am. Soc.* **49**, 3118 Anm. e). — Kp_{20}: 144—146°. D_4^{20}: 1,150.

20. ***2-Oxy-1-methyl-3-propyl-benzol, 2-Methyl-6-propyl-phenol, 6-Propyl-o-kresol*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-6-propenyl-phenol durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1273). Aus 2-Methyl-6-propionyl-phenol durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AU., W., *B.* **57**, 1274). — Öl. Erstarrt nicht in Kältemischung. Kp_{12}: 105—107°. Leicht löslich in Natronlauge. — Liefert bei rascher Oxydation mit Chromtrioxyd in siedender Essigsäure wenig 3.3'-(oder 3.5')-Dimethyl-5.5'-(oder 5.3')-dipropyl-diphenochinon-(4.4') (Syst. Nr. 675). Gibt mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Kühlung 4-Nitroso-2-methyl-6-propyl-phenol (Syst. Nr. 671 a). — Das Phenylurethan schmilzt bei 110—111°.

[Formel: CH_3; ·OH; ·$CH_2 \cdot C_2H_5$]

21. ***4-Oxy-1-methyl-3-propyl-benzol, 4-Methyl-2-propyl-phenol, 2-Propyl-p-kresol*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel (E I 259). *B.* Durch Diazotieren von 4-Methyl-2-propyl-anilin und Verkochen (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* **57**, 402). — Kp_{13}: 97°. D_4^{20}: 1,018. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Färbt sich rasch dunkel.

[Formel: CH_3; ·$CH_2 \cdot C_2H_5$; OH]

4-Oxy-1-methyl-3-[β.γ-dibrom-propyl]-benzol, [2-Allyl-p-kresol]-dibromid $C_{10}H_{12}OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 4-Methyl-2-allyl-phenol und Brom

in Schwefelkohlenstoff am Licht (v. AUWERS, ANSCHÜTZ, *B.* **54**, 1559). — Nadeln (aus Petroläther). F: 78,5—79,5°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert bei 10-stdg. Kochen mit alkoh. Natronlauge 2.5-Dimethyl-cumaron (Syst. Nr. 2367).

22. ***1-Methyl-3-[α-oxy-propyl]-benzol, 3-[α-Oxy-propyl]-toluol, Äthyl-m-tolyl-carbinol, 1-Oxy-1-m-tolyl-propan, 1-m-Tolyl-propanol-(1)*** $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ (E I 260). *B.* Aus m-Tolylmagnesiumbromid und Propionaldehyd in Äther (v. AUWERS, KOLLIGS, *B.* **55**, 43; EISENLOHR, SCHULZ, *B.* **57**, 1817). — Kp_{18}: 125° (EI., SCH.); Kp_{12-13}: 114° (korr.) (v. AU., K.).

23. ***1-Methyl-3-[β-oxy-propyl]-benzol, 3-[β-Oxy-propyl]-toluol, β-m-Tolyl-isopropylalkohol, 2-Oxy-1-m-tolyl-propan, 1-m-Tolyl-propanol-(2)*** $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

3-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-toluol, β'-Chlor-β-m-tolyl-isopropylalkohol, 3-Chlor-2-oxy-1-m-tolyl-propan $C_{10}H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von m-Tolylmagnesiumbromid auf Epichlorhydrin in Äther (READ, LATHROP, CHANDLER, *Am. Soc.* **49**, 3118 Anm. g). — Kp_{11}: 135—150.

24. ***3-Oxy-1-methyl-4-propyl-benzol, 5-Methyl-2-propyl-phenol, 6-Propyl-m-kresol*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-4-methyl-propiophenon durch Behandeln mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 81). — Flüssig. Kp_{16}: 129°.

CH_3 ; OH ; $CH_2 \cdot C_2H_5$

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Methyl-2-propyl-phenol beim Erwärmen mit Acetylchlorid (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 81). — Flüssig. Kp_{14}: 124°. — Liefert bei 18-stdg. Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 20° 4-Oxy-2-methyl-5-propyl-acetophenon.

25. ***1-Methyl-4-[α-oxy-propyl]-benzol, 4-[α-Oxy-propyl]-toluol, Äthyl-p-tolyl-carbinol, 1-Oxy-1-p-tolyl-propan, 1-p-Tolyl-propanol-(1)*** $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ (H 525; E I 260). *B.* Aus p-Tolylmagnesiumbromid und Propionaldehyd in Äther (v. AUWERS, KOLLIGS, *B.* **55**, 43). — Kp_{20}: 125° (EISENLOHR, SCHULZ, *B.* **57**, 1817); Kp_{12-13}: 114° (korr.) (v. AU., K.).

26. ***1-Methyl-4-[β-oxy-propyl]-benzol, 4-[β-Oxy-propyl]-toluol, β-p-Tolyl-isopropylalkohol, 2-Oxy-1-p-tolyl-propan, 1-p-Tolyl-propanol-(2)*** $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

4-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-toluol, β'-Chlor-β-p-tolyl-isopropylalkohol, 3-Chlor-2-oxy-1-p-tolyl-propan $C_{10}H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von p-Tolylmagnesiumbromid auf Epichlorhydrin in Äther (READ, LATHROP, CHANDLER, *Am. Soc.* **49**, 3118 Anm. h).

27. ***5-Oxy-1-methyl-2-isopropyl-benzol, 3-Methyl-4-isopropyl-phenol, 4-Isopropyl-m-kresol*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Kresol und Isopropylalkohol in Gegenwart von 70%iger Schwefelsäure bei ca. 80° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 737). Neben geringeren Mengen Thymol beim Erhitzen von m-Kresol mit Isopropylalkohol und Phosphorsäure (D: 1,9) auf 150° (HOWARD & SONS, BLAGDEN, D.R.P. 400969; *C.* **1925** I, 297; *Frdl.* **14**, 424). Neben Thymol durch Sulfurieren von m-Kresol, Behandeln der Sulfonsäure mit Propylalkohol oder Isopropylalkohol in Gegenwart von starker Schwefelsäure und folgende Destillation mit Wasserdampf bei 120—125° (BASF, D.R.P. 350809, 379952; *C.* **1922** IV, 156; **1924** I, 1103; *Frdl.* **14**, 422, 423). — Krystalle (aus Wasser). F: 114° (M., B.; H. & S., BL.), 114—115° (BASF). Kp: 238° (M., B.), 244—245° (H. & S., BL.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln sowie in Alkalien (H. & S., BL.). — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (H. & S., BL.). — Besitzt antiseptische Eigenschaften (H. & S., BL.).

CH_3 ; $CH(CH_3)_2$; HO

Unreines 4-Isopropyl-m-kresol hat wahrscheinlich in dem H **6**, 544 beschriebenen Isopropyl-m-kresol von MAZZARA (*G.* **12**, 505) vorgelegen (vgl. H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 737).

5-Methoxy-1-methyl-2-isopropyl-benzol, 3-Methyl-4-isopropyl-anisol $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. Kp: 215—220° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 737).

28. ***1-Methyl-2-[α-oxy-isopropyl]-benzol, Dimethyl-o-tolyl-carbinol, 2-Oxy-2-o-tolyl-propan*** $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ (H 526; E I 260). Kp_{25}: 117°; Kp_{10}: 102—103° (EISENLOHR, SCHULZ, *B.* **57**, 1818). — Liefert bei der Destillation über Kaliumpyrosulfat 1-Methyl-2-isopropenyl-benzol.

29. ***2-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, 2-Methyl-6-isopropyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O$, Formel I (H 526; E I 260). Gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 375; *C.* **1927** II, 143).

30. ***4-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, 4-Methyl-2-isopropyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O$, Formel II (E I 260). Gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 375; *C.* **1927** II, 143).

I. (CH_3; ·OH; ·$CH(CH_3)_2$) II. (CH_3; ·$CH(CH_3)_2$; OH) III. (CH_3; HO·; ·$CH(CH_3)_2$)

31. ***6-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, 2-Methyl-4-isopropyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O$, Formel III (H 526). *B.* Zur Bildung aus dem Kaliumsalz der 1-Methyl-3-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) vgl. noch HENDERSON, SMEATON, *Soc.* **117**, 147. Bei der Reduktion von 2.2-Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan (Syst. Nr. 563) mit Wasserstoff in Gegenwart eines wismuthaltigen Nickelkatalysators unter Druck bei ca. 160°, neben o-Kresol SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D.R.P. 467640; *Frdl.* **16**, 2882). — Reizt die Lungen (H., SM.). Liefert mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel bei 170—180° 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexanol-(6) (H., SM.).

32. ***1-Methyl-3-[α-oxy-isopropyl]-benzol, Dimethyl-m-tolyl-carbinol, 2-Oxy-2-m-tolyl-propan*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (H 527; E I 261). Kp_{15}: 107—108° (EISENLOHR, SCHULZ, *B.* **57**, 1818). — Liefert bei der Destillation über Kaliumpyrosulfat 1-Methyl-3-isopropenyl-benzol.

33. ***2-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2-Oxy-p-cymol, 2-Methyl-5-isopropyl-phenol, Carvacrol*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel (H 527; E I 261). Für die von Carvacrol abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht.

(CH_3; ·OH; $CH(CH_3)_2$; 1–6)

V. In geringer Menge in Ajowansamenöl (Ptychotis Ajowan D. C.) (SOBTI, SINGH, *Perfum. essent. Oil Rec.* **14**, 399; *C.* **1924** I, 1283). Im äther. Öl von Monarda fistulosa L. (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1924**, 59; *C.* **1924** II, 892), von Satureja obovata var. intricata Lange (= Satureja montana var. prostrata BOISS.) (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1926**, 133; *C.* **1926** II, 659; LEONE, ANGELESCU, *G.* **51** II, 387), von Thymus capitatus Lk. (PALAZZO, LUTRI, *Ann. Chim. applic.* **14**, 105; *C.* **1924** II, 479), von Thymus capitatus Lk. und Thymus herba barona (PUXEDDU, *Ann. Chim. applic.* **16**, 329, 332; *C.* **1926** II, 2639).

B. Das Acetat erhält man beim Erhitzen von 2-Isopropenyl-hexen-(4)-dicarbonsäure-(1.5)(?) (E II **2**, 678) mit Acetanhydrid im Rohr auf ca. 180° (RUZICKA, TREBLER, *Helv.* **3**, 778). Carvacrol entsteht beim Leiten von Dihydrocarveol über Nickel-Bimsstein oder besser über Kupfer in einem starken Kohlendioxyd-Strom bei 280° (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **60**, 2339). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Fenchon, Campher oder Carvon in Gegenwart von Tonscherben im Hochdruckautoklaven auf 420—450° (TREIBS, *B.* **61**, 685). Beim Erhitzen von α-Thujon, Carvenon oder Carvon mit Schwefel auf ca. 220° (TAKAGI, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, S. 15; *C.* **1926** I, 80). Bei der Destillation von β-Thujon über Nickel-Bimsstein bei 280°, neben anderen Produkten (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **60**, 2338). Beim Erhitzen von 1.8-Oxido-p-menthanon-(2) (Syst. Nr. 2460) mit Palladium-Kohle auf 230—250° (ISHIDATE, *J. pharm. Soc. Japan* **1928**, 9; *C.* **1928** I, 1861). — Zur technischen Darstellung durch Schmelzen von p-Cymol-sulfonsäure-(2) mit Natriumhydroxyd vgl. noch GIBBS, PHILLIPS, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 145; *C.* **1920** IV, 438.

D_4^{20}: 0,9743 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). Viscosität bei 20°: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 12. n_α^{20}: 1,5166; n_{He}^{20}: 1,5209; n_β^{20}: 1,5323 (v. AU.). Durch Rotation erzwungene Doppelbrechung: V., W. Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösung in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **125**, 407, 408. Ultrarot-Absorption zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red spectra [Washington 1905], S. 155, 161, 255. Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Extrahierbarkeit von Carvacrol aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347; vgl. a. SHERK, *Am. J. Pharm.* **93**, 12; *C.* **1921** III, 161. Fällende Wirkung auf Proteine: SOLLMANN, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **14**, 254; *C.* **1920** I, 513. Die Erstarrungspunkte der Gemische mit Thymol liegen auf einer schwach S-förmigen Kurve (SAGE, DALTON, *Perfum. essent. Oil Rec.* **15**, 345; *C.* **1925** I, 172). — Hemmende Wirkung auf die Oxydation von Seifen: SMITH, WOOD, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 692.

Carvacrol zerfällt beim Erhitzen in Gegenwart von Tonscherben im Hochdruckautoklaven auf ca. 500° in o-Kresol und Propylen (TREIBS, *B.* **61**, 685). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel-Bimsstein unter vermindertem Druck Carvomenthon und die als Acetat (S. 69) isolierbare Enolform des Carvomenthons (GRIGNARD, MINGASSON, *C. r.* **185**. 1556; vgl. a. GRIGNARD, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 56; *C.* **1928** I, 2714). Bei allmählichem Eintragen von Cyclohexen in ein Gemisch von Carvacrol und Aluminiumchlorid entstehen Cyclohexyl-carvacryl-äther, Cyclohexylchlorid und isomere, nicht näher beschriebene Cyclohexylcarvacrole (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 567). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Carvacrol in Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei ca. 50° erhält man hauptsächlich Isopropylbenzol und o-Kresol; bei gleichzeitigem Zusatz von Zinkcyanid bei ca. 0° und späterem Erwärmen auf 50° entstehen nebeneinander p-Carvacrotinaldehyd, o-Carvacrotinaldehyd, Bis-[4-oxy-5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-acetonitril (Syst. Nr. 1119). 4.4′.4″-Trioxy-5.5′.5″-trimethyl-2.2′.2″-triisopropyl-triphenylmethan-aldehyd-(3) (Syst. Nr. 810), 2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd und Isopropylbenzol (BELL, HENRY, *Soc.* **1928**, 2221). Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodidäthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 745. Liefert mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol unterhalb 50° 4-Acetyl-carvacrol (ROSENMUND, CHIENCHI WHA, *Ar.* **1928**, 407). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Carvacrol, p-Carvacrotinaldehyd, Zinkcyanid und Benzol erst in der Kälte, dann bei 40—60° entsteht 4.4′.4″-Trioxy-3.3′.3″-trimethyl-6.6′.6″-triisopropyl-triphenylmethan (B., H., *Soc.* **1928**, 2223), während man beim Einleiten von Blausäure in eine Lösung von Carvacrol und p-Carvacrotinaldehyd in absol. Alkohol, Hinzufügen von Zinkchlorid und Kochen mit 10%iger Salzsäure Bis-[4-oxy-5-methyl-2-isopropylphenyl]-acetonitril erhält; analog verläuft die Reaktion mit p-Thymotinaldehyd (B., H.).

Oxydation durch Methylenblau als Wasserstoff-Akzeptor in Gegenwart von pflanzlichen Oxydasen: LUTZ, *C. r.* **189**, 63. — Hemmender Einfluß auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **146**, 392. Fungicide Wirkung: MYERS, *J. am. med. Assoc.* **89**, 1834; *C.* **1929** I. 2348. Bactericide Wirkung: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 127, 133; *C.* **1925** I, 2699; HENRY, SHARP, BROWN, *Biochem. J.* **19**, 517; CAJUS, NAIDU, JANG, *Indian J. med. Res.* **15**, 118; *C.* **1929** II, 56. Wirkung auf Paramaecien: HEGNER, SHAW, MANWELL, *Am. J. Hyg.* **8** [1928], 571. Anthelmintische Wirkung: CAJUS, MHASKAR, *Indian J. med. Res.* **11**, **343**; *C.* **1925** I, 1626; SOLLMANN, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **14**, 256; *C.* **1920** I, 513. Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 181.

Gibt mit Antimonpentachlorid in Chloroform in konz. Lösung eine Purpurfärbung (STEINLE, KAHLENBERG, *J. biol. Chem.* **67**, 453). Zur Farbreaktion mit Chloroform und Natronlauge oder Kalilauge (Flückigers Test) vgl. noch HEWITT, *J. am. pharm. Assoc.* **17**. 524; *C.* **1928** II, 1467. Farbreaktionen mit seleniger Säure oder ihren Salzen in konz. Schwefelsäure: LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 812; *C.* **1926** II, 925; mit verschiedenen Aldehyden in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68**, 563; *C.* **1927** II, 2696; **1928** I, 1558. Gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 375; *C.* **1927** II, 143). Nachweis durch Kuppeln mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung von schwach alkal. Lösungen des entstandenen Azofarbstoffs: PALKIN, WALES, *Am. Soc.* **46**, 1491; W., P., *Am. Soc.* **48**, 812. Bestimmung neben Thymol in Thymianöl auf Grund der Erstarrungskurve: SAGE, DALTON, *Perfum. essent. Oil Rec.* **15**, 345; *C.* **1925** I, 172.

Das Phenylurethan schmilzt bei 138°, das α-Naphthylurethan bei 119° (SHERK. *Am. J. Pharm.* **93**, 117, 121; *C.* **1921** III, 218).

Natriumsalz $NaC_{10}H_{13}O$. Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 72—73° (Zers.) (SHERK. *Am. J. Pharm.* **93** [1921], 12). Löslich in Äther. Wird an der Luft allmählich grün.

Methylcarvacryläther, Carvacrolmethyläther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ (H 529; E I 262). *B.* Aus Carvacrol und Dimethylsulfat in Natronlauge bei 40—50° (KLINGSTEDT, SUNDSTRÖM, *J. pr.* [2] **116**, 309). — Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch. Kp: 216° (korr.) (BOGERT, GOLDSTEIN, *Am. Perfumer* **23**, 525; *C.* **1929** II, 3128). D_4^{20}: 0,9385 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). n_α^{20}: 1,5013; n_D^{20}: 1,5052; n_β^{20}: 1,5160; n_γ^{20}: 1,5257 (v. AU.). — Wird im Gegensatz zu Thymolmethyläther von salpetriger Säure in alkoh. Salzsäure nicht angegriffen (K., S.). Liefert mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Petroläther 4-Methoxy-3-methyl-6-isopropyl-acetophenon (B., G.).

Äthylcarvacryläther, Carvacroläthyläther $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 529; E I 262). Hemmende Wirkung auf die Oxydation von Seifen: SMITH, WOOD, *Ind. Eng. Chem.* **18** [1926], 692.

Vinylcarvacryläther, Carvacrolvinyläther $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH:CH_2$. *B.* Bei der Wasserdampfdestillation alkal. Lösungen von N-Methyl-N-[β-carvacryl-

oxy-äthyl]-anilin-jodmethylat, neben anderen Produkten (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **53**, 1403). — Öl von unangenehmem Geruch. Kp: 217—218°.

Allylcarvacryläther, Carvacrolallyläther $C_{13}H_{18}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Durch Kochen von Carvacrol mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton (BOGERT, GOLDSTEIN, *Am. Perfumer* **23**, 525; *C.* **1929** II, 3128). — Gelbliches Öl von scharfem aromatischem Geruch. Kp_{23}: 132—133° (korr.).

Cyclohexyl-carvacryl-äther $C_{16}H_{24}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_{11}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Cyclohexen in ein Gemisch von Carvacrol und Aluminiumchlorid, neben anderen Produkten (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 566). — Gelbe, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{758}: 305—310°. D^{15}: 0,966. n_D^{15}: 1,5215.

Carvacrylacetat $C_{12}H_{16}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 529). *B.* Durch Kochen von Carvacrol mit Acetanhydrid (BOGERT, GOLDSTEIN, *Am. Perfumer* **23**, 524; *C.* **1929** II, 3128). — Gelbliches Öl von aromatischem Geruch. Kp_{760}: 245° (korr.) (B., G.); Kp_{760}: 238° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 80). — Liefert bei 24-stdg. Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 25° 4-Acetyl-carvacrol (R., SCH.).

Carvacrylpropionat $C_{13}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_{760}: 250° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 81). — Liefert bei 24-stdg. Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 30° 4-Propionyl-carvacrol.

Carvacrylbutyrat $C_{14}H_{20}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_{760}: 263° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 81). — Liefert bei 24-stdg. Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 25° 4-Butyryl-carvacrol.

Carvacrylisovalerianat $C_{15}H_{22}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Flüssigkeit. Kp_{760}: 271° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 81). — Liefert bei 12-stdg. Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 30° 4-Isovaleryl-carvacrol.

Tetraacetylschleimsäure-dicarvacrylester $C_{34}H_{42}O_{12}$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot [CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Carvacrol beim Kochen mit Tetraacetylschleimsäurechlorid in Toluol (KARIYONE, MOROTOMI, *J. pharm. Soc. Japan* **1929**, Nr. 2, S. 33; *C.* **1929** I, 2524). — F: 175°.

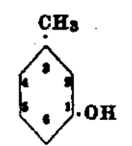
Schwefelsäure-monocarvacrylester, Carvacrylschwefelsäure $C_{10}H_{14}O_4S$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot SO_3H$ (H 531). *B.* Aus Carvacrol und Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Pyridin in Chloroform (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* **161**, 497, 501). — Das Kaliumsalz wird durch Takadiastase nur teilweise in Carvacrol und Kaliumdisulfat gespalten. — Kaliumsalz. Nadeln (aus Wasser).

5-Chlor-2-oxy-p-cymol, 4-Chlor-carvacrol $C_{10}H_{13}OCl$, Formel I. *B.* Beim Verkochen von diazotiertem 5-Chlor-2-amino-p-cymol (WHEELER, GILES, *Am. Soc.* **44**, 2608). — Viscose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{52}: 158°.

I. (CH_3; OH; Cl; $CH(CH_3)_2$) II. (CH_3; OH; Br; Br; $CH(CH_3)_2$)

3.5-Dibrom-2-oxy-p-cymol, 4.6-Dibrom-carvacrol $C_{10}H_{12}OBr_2$, s. Formel II (H 531). *B.* Beim Erwärmen von Carvacrol-sulfonsäure-(4) mit überschüssigem Brom in Wasser (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 308).

34. ***3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 3-Oxy-p-cymol, 5-Methyl-2-isopropyl-phenol, Thymol*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel (H 532; E I 263). Für die von Thymol abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die nebenstehende Stellungsbezeichnung gebraucht.



Vorkommen.

Im äther. Öl von Satureja obovata var. intricata Lange (= Satureja montana var. prostrata Boiss.) (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1926**, 133; *C.* **1926** II, 659). Im äther. Öl von Origanum vulgare bis zu 50% (ANGELESCU, *G.* **52** I, 158, 161, 163). In äther. Ölen italienischer Herkunft aus Thymus vulgaris L. (LEONE, ANGELESCU, *G.* **51** II, 392; LA FACE, *Riv. ital. Essenze Prof.* **6**, 99; *C.* **1924** II, 2615) und aus Thymus striatus (LE., ANG., *G.* **52** I, 153). Abhängigkeit des Thymol-Gehalts von Thymus vulgaris von der Sonnenbestrahlung: CAÑALS, *Bl. Roure-Bertrand* [4] **3**, 11; *C.* **1922** I, 580. Im Thymianöl von Cypern (ANONYMUS, *Bl. imp. Inst.* **22** [1924], 275). Findet sich entgegen den Angaben von SCHIMMEL & Co. (*Ber. Schimmel*, Oktober **1889**, 56; vgl. H 6, 532) nicht im äther. Öl von Thymus capitatus Lk. (PALAZZO, LUTRI, *Ann. Chim. applic.* **14**, 105; *C.* **1924** II, 479). Im Öl von Ocimum viride Willd. von Grasse und Neu-Kaledonien (GLICHITCH, *Bl.* [4] **33**, 1537). Im Öl aus den Blättern von Ocimum gratissimum von den Seychellen (ANONYMUS, *Bl. imp. Inst.* **22**, 275).

Bildung.

Bei der Einw. von Sauerstoff auf die Magnesiumverbindung aus 3-Brom-p-cymol (BERT, DORIER, *C. r.* **182**, 64). Beim Eintragen von Natrium in geschmolzenes Menthol und allmähliches Erhitzen der Natriumverbindung über 300° (CUSMANO, *R. A. L.* [6] **4**, 385). Beim Leiten von Menthol, Neomenthol oder Isopulegol über Nickel oder Kupfer bei 280° (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **60**, 2337). Die Ausbeute an Thymol beim Überleiten von l-Menthol über Kupfer hängt weitgehend vom Darstellungsverfahren des Kupferkatalysators und von der Temperatur ab (KOMATSU, KURATA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **8** [1925], 35, 147; HARA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 416; *C.* **1926** II, 2658; HIRAIDZUMI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 255; *C.* **1927** II, 1691; vgl. BRUNEL, *C. r.* **150** [1910], 1529). Man erhält Thymol aus m-Kresol: beim Erhitzen mit Propylen auf 330—350° bei 30—40 Atm. (Rheinische Kampfer-Fabr., D.R.P. 489364; *Frdl.* **16**, 2870), neben geringeren Mengen 3-Methyl-4-isopropyl-phenol beim Erwärmen mit Isopropylalkohol in Gegenwart von Phosphorsäure (D: 1,85) auf 70—80° (HOWARD & SONS, BLAGDEN, D.R.P. 400969; *C.* **1925** I, 297; *Frdl.* **14**, 424), neben größeren Mengen 3-Methyl-4-isopropyl-phenol durch Sulfonieren, Behandeln der erhaltenen Sulfonsäure mit Propylalkohol oder Isopropylalkohol in Gegenwart von starker Schwefelsäure und nachfolgende Destillation mit Wasserdampf bei 120—125° (BASF, D.R.P. 350809, 379952; *C.* **1922** IV, 156; **1924** I, 1103; *Frdl.* **14**, 422, 423). Aus 4-Chlor-thymol beim Erhitzen mit Eisenfeilspänen und Alkalilauge auf 170—200° (RASCHIG, D.R.P. 396454; *C.* **1924** II, 1275; *Frdl.* **14**, 423) oder beim Hydrieren in Gegenwart eines Nickel-Kupfer- oder Nickel-Mangan-Katalysators in natronalkalischer Lösung bei 180° und 30 Atm. (Rheinische Kampfer-Fabr., D.R.P. 432802; *C.* **1926** II, 1693; *Frdl.* **15**, 235). Aus l-Menthon beim Leiten über Kupfer bei 300° (KOMATSU, KURATA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 25; *C.* **1926** I, 1403) oder beim Erhitzen mit Schwefel auf ca. 220° (TAKAGI, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, S. 15; *C.* **1926** I, 80). Beim Leiten von Pulegon oder Isomenthon über Nickel oder Kupfer bei 280° (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **60**, 2337). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Piperiton auf ca. 400° im Hochdruckautoklaven in Gegenwart von unglasierten Tonscherben (TREIBS, *B.* **61**, 685). Beim Leiten von Piperiton über Nickel oder Kupfer bei 280° oder beim Erhitzen von Piperiton mit Nickel bis zum Sieden oder im Autoklaven auf 200° (TR., SCH.). Wechselnde Mengen Thymol entstehen auch bei der Hydrierung von Piperiton in Gegenwart von kolloidalem Palladium bei 25° oder über Platinasbest, Palladiumasbest oder Nickel bei 350° sowie beim Leiten von Piperiton mit Sauerstoff über platinierten Asbest bei 340° (READ, Mitarb., *Soc.* **1929**, 2072, 2074). Zur Bildung aus p-Cymol-sulfonsäure-(3) nach DINESMANN (D.R.P. 125097; *C.* **1901** II, 1030; H **6**, 532) vgl. noch PHILLIPS, *Am. Soc.* **45**, 1492; PH., GIBBS, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 734; *C.* **1921** I, 212. Beim Erwärmen von diazotiertem 3-Amino-p-cymol auf 50—60° (AUSTERWEIL, D.R.P. 413727; *C.* **1925** II, 611; *Frdl.* **15**, 1740). Durch Eintragen von diazotiertem 4-Amino-thymol (Syst. Nr. 1855) in eine Lösung von Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure (AU., LEMAY, *Bl.* [4] **41**, 454; AU., D.R.P. 453428; *C.* **1928** I, 2307; *Frdl.* **16**, 2877; vgl. a. AU., D.R.P. 416016; *C.* **1925** II, 2094; *Frdl.* **15**, 1742). — Aus Gemischen mit Carvacrol kann Thymol durch Lösen in einer wäßr. Lösung von carvacryloxyessigsaurem Natrium und Abkühlen zur Abscheidung gebracht werden (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 462150; *C.* **1928** II, 1718; *Frdl.* **16**, 2878).

Physikalische Eigenschaften.

Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* **102**, 329. Krystallisationsgeschwindigkeit von Thymol unter hohen Drucken: HASSELBLATT, *Z. anorg. Ch.* **119**, 334. Debye-Scherrer-Diagramme von festem und flüssigem Thymol: HERZOG, JANCKE, *Z. Phys.* **45**, 195; *C.* **1928** I, 639. F: 49,8° (korr.) (WINKLER, *Ar.* **266**, 49), 50° (MAMELI, COCCONI, *G.* **53**, 156; WILCOX, BAILEY, *J. phys. Chem.* **33**, 706), 51° (McEWEN, *Soc.* **123**, 2284). Kp_{760}: 232,8° (LECAT, *R.* **46**, 244); Kp_{754}: 232,6° (LEY, *Ph. Ch.* **94**, 438). Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145; *C.* **1928** I, 167. Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes sowie der Lösung in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **125**, 407, 409; von Lösungen in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: LEY, *Ph. Ch.* **94**, 409, 411. Ultrarot-Absorption zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red spectra [Washington 1905], S. 155, 161, 254.

Zerfließt in Ätherdampf (SHERK, *Am. J. Pharm.* **93** [1921], 15). Löslichkeit in Wasser, Glycerin und deren Gemischen bei 25°: MARQUINA, *An. Soc. españ.* **15** [1917], 262, 269. Zur Bestimmung der Löslichkeit in Wasser durch kryoskopische Messungen vgl. VLADESCO, *C. r. Soc. Biol.* **86**, 890; *C.* **1922** IV, 345. Ultramikroskopische Untersuchung der wäßr. Lösung: TRAUBE, KLEIN, *Koll.-Z.* **29**, 237; *C.* **1922** I, 233; vgl. a. TR., K., *Bio. Z.* **120**, 115. Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°: 32,0, bei 25°: 96,3, bei 38,5°: 376; in Äthylacetat bei 1°: 219, bei 25°: 412 (CARROLL, ROLLEFSON, MATHEWS, *Am. Soc.* **47**, 1789); in p-Cymol bei 25°: 113,85 (WHEELER, *Am. Soc.* **42**, 1844). Extrahierbarkeit von Thymol aus natronalkalischen Lösungen durch organische Lösungsmittel: SHERK,

Am. J. Pharm. **93**, 17; C. **1921** III, 218; VAVON, ZAHARIA, C. r. **187**, 347. Kritische Lösungstemperatur der Gemische mit Wasser: 270° (WILCOX, BAILEY, J. phys. Chem. **33**, 706); der Gemische mit Glycerin: 218,5° (McEWEN, Soc. **123**, 2284). Kritische Lösungstemperatur im System Phenol-Thymol-Wasser: W., B. Kryoskopisches Verhalten in Campher: HANTZSCH, B. **58**, 684. Thermische Analyse des binären Systems mit Wasser (Eutektikum bei —0,05° und 0,04 Gew.-% Thymol): WILCOX, BAILEY, J. phys. Chem. **33**, 706; mit α-Chloressigsäure (Eutektikum bei 30,2° und 71,2 Gew.-% Thymol) und mit β-Chloressigsäure (Eutektikum bei 27,1° und 67,8 Gew.-% Thymol): MAMELI, COCCONI, G. **53**, 157; mit Acetanilid (Eutektikum bei 25,2° und 65 Gew.-% Thymol): ANGELETTI, Giorn. Farm. Chim. **77**, 102; C. **1928** I. 2845. Die Erstarrungspunkte der Gemische mit Carvacrol liegen auf einer schwach S-förmigen Kurve (SAGE, DALTON, Perfum. essent. Oil Rec. **15**, 345; C. **1925** I, 172). Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, Ann. Acad. Sci. fenn. [A] **29**, Nr. 23, S. 16; C. **1928** I, 166; in Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff und Äthylacetat: CARROLL, ROLLEFSON, MATHEWS, Am. Soc. **47**, 1795. Azeotrope Gemische, die Thymol enthalten, s. in der untenstehenden Tabelle. Einfluß auf die Zusammensetzung des Dampfes über Tetrachlorkohlenstoff-Äthylacetat-Gemischen: CARROLL, ROLLEFSON, MATHEWS, Am. Soc. **47**, 1787. Oberflächenspannung einer gesättigten wäßrigen Lösung bei 15°: TRAUBE, SOMOGYI, Bio. Z. **120**, 97; bei 18°: EDWARDS, Soc. **127**, 746. Kontaktwinkel mit Wasser: NIETZ, J. phys. Chem. **32**, 261. Bewegung auf einer Wasseroberfläche: KARCZAG, ROBOZ, Bio. Z. **162**, 23. Adsorption von Thymol an der Oberfläche wäßr. Thymol-Lösungen: McBAIN, DU BOIS, Am. Soc. **51**, 3547. Wärmetönung der Auflösung in Benzol, Alkohol und Äther: GEHLHOFF, Ph. Ch. **98**, 254. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff: BECKMANN, WAENTIG, Z. anorg. Ch. **67** [1910], 48. Konduktometrische Titration mit Natronlauge: KOLTHOFF, Z. anorg. Ch. **112**, 190.

Thymol enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} 0	Thymol in Gew.-%	Komponente	Kp_{760} 0	Thymol in Gew.-%
n-Decylalkohol [2])	234,5	ca. 60	Benzoesäure [5])	232,8(?)	1,5(?)
Citronellol [1])	233,9	ca. 85	Propylbenzoat [2])	235,5	55
Geraniol [2])	235,6	57,5	Isobutylbenzoat [1]) [7])	243	ca. 20
γ-Phenyl-propylalkohol [7])	237,5	ca. 38	Phenylessigsäureäthylester [2])	235,75	62,5
Pulegon [7])	235,7	ca. 65	Diisoamylcarbonat [7])	236,25	ca. 48
Carvon [2])	238,55	52	Äthylsalicylat [4])	235	ca. 35
4-Methyl-acetophenon [4])	234,8	68	2-Amino-phenetol [6])	234,35	55,5
Bornylacetat [2])	235,6	60			
Acetamid [3])	219,5	22			

[1]) LECAT, R. **46**, 244. — [2]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles **45** I [1926], 292. — [3]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles **47** I [1927], 24. — [4]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles **48** I [1928], 19. — [5]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles **48** I, 120. — [6]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles **49** [1929], 25. — [7]) L., Ann. Soc. scient. Bruxelles **49**, 114.

Thymol hemmt die Autoxydation von Aldehyden wie Acetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol usw. (MOUREU, DUFRAISSE, C. r. **174**, 259), von Fettsäuren, fetten Ölen, Kautschuk (SMITH, WOOD, Ind. Eng. Chem. **18** [1926], 692) und trocknenden Ölen (TARADOIRE, C. r. **183**, 507).

Chemisches Verhalten.

Thymol zerfällt beim Leiten über Tonscherben bei 500° in m-Kresol und Propylen (TREIBS, B. **61**, 685). Entzündungstemperatur in Luft: EGERTON, GATES, J. Inst. Petr. Technol. **13** [1927], 258. Liefert beim Erhitzen auf 400° in Gegenwart von Eisen(III)-oxyd und Wasserstoff ein Gemisch von niedriger siedenden Phenolen (IPATJEW, PETROW, B. **60**, 2548). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 300—350° wurden Menthol und p-Menthan erhalten (DOMINIKIEWICZ, Roczniki Farm. **2**, 29, 31; C. **1924** II, 327); beim Arbeiten unter Druck bei 140—200° entstehen je nach den Bedingungen wechselnde Mengen Menthol, Neomenthol, Isomenthol und Neoisomenthol (Rheinische Kampfer-Fabr., D.R.P. 489819, 568671; Frdl. **16**, 2874; **19**, 739). Liefert beim Einleiten von Chlor in Sodalösung 4-Chlor-thymol (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 161; C. **1928** II, 767). Gibt mit 2 Mol Brom in Eisessig bei 0° 2.4-Dibrom-thymol; mit überschüssigem Brom oder mit Natrium- oder Calciumhypobromit bei Zimmertemperatur erhält man 2.6.6-Tribrom-p-menthadien-(1.3 oder 1.4)-on-(5 oder 3) (JOST, RICHTER, B. **56**, 120). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, Am. Soc. **47**, 2228; FRANCIS, Am. Soc. **48**, 1635. Zur Zusammen-

setzung des aus Thymol und Jod in alkal. Lösung entstehenden Aristols (H 534; E I 264) vgl. WOOLLETT, *Am. Soc.* **43**, 553. Bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf eine Lösung von Thymol in Eisessig-Schwefelsäure bei 20—25° entsteht in geringer Menge 2.2'-Dimethyl-5.5'-diisopropyl-indophenol-N-oxyd (Syst. Nr. 1855) (K. H. MEYER, ELBERS, *B.* **54**, 344).

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Thymol in Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei ca. 50° erhält man hauptsächlich Isopropylbenzol und m-Kresol; bei gleichzeitigem Zusatz von Zinkcyanid bei ca. 0° und späterem Erwärmen auf 50° entstehen nebeneinander 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzaldehyd (p-Thymotinaldehyd), 6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzaldehyd (o-Thymotinaldehyd), Bis-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-acetonitril (Syst. Nr. 1119), 4-Oxy-2-methyl-benzaldehyd und wenig Isopropylbenzol (BELL, HENRY, *Soc.* **1928**, 2219, 2220). Thymol kondensiert sich mit Benzotrichlorid in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid bei 60—65° zu Thymolbenzein (Syst. Nr. 756) und wenig 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon (Syst. Nr. 752) (ORNDORFF, LACEY, *Am. Soc.* **49**, 820). Liefert mit Triphenylcarbinol in warmer essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-tetraphenylmethan (Syst. Nr. 547) (HARDY, *Soc.* **1929**, 1006). Einw. von Trichloracetaldehyd: EDELMAN, D.R.P. 460086; *C.* **1928** II, 1695; *Frdl.* **16**, 2950. Umsetzung mit aromatischen Aldehyden und Blausäure unter verschiedenen Bedingungen: BELL, HENRY, *Soc.* **1928**, 2215. Bei der Einw. von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol erhält man bei kurzer Reaktionsdauer Thymylacetat und Spuren von 4-Acetyl-thymol, bei längerer Reaktionszeit hauptsächlich 4-Acetyl-thymol (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 77). Gibt mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon (ORNDORFF, LACEY, *Am. Soc.* **49**, 821). Liefert bei der Einw. von Rhodan in Tetrachlorkohlenstoff 4-Rhodan-5-methyl-2-isopropyl-phenol (KAUFMANN, GAERTNER, *B.* **57**, 933). Beim Erhitzen von Thymol mit Tetrachlorphthalsäuredichlorid und Zinn(IV)-chlorid auf dem Wasserbad entstehen Thymoltetrachlorphthalein und Tetrachlorphthalsäurediphenylester(?); Tetrachlorphthalsäureanhydrid liefert unter ähnlichen Bedingungen nur wenig Phthalein (CORNWELL, ESSELSTYN, *Am. Soc.* **49**, 827). Thymol liefert beim Erhitzen mit den Dichloriden der Benzoesäure-o-sulfonsäure in Gegenwart oder Abwesenheit von Zinkchlorid und Aluminiumchlorid auf 100—110° neben Benzoesäure-o-sulfonsäure-dithymylester nur untergeordnete Mengen Thymolsulfonphthalein (Syst. Nr. 2725) (LUBS, CLARK, *J. Washington Acad.* **5** [1915], 614; **6** [1916], 482; *C.* **1916** I, 175; II, 1068; ORNDORFF, CORNWELL, *Am. Soc.* **48**, 984). Beim Erhitzen von Thymol mit Benzoesäure-o-sulfonsäure-endoanhydrid (Syst. Nr. 2742) und Zinkchlorid auf 105—110° erhält man Thymolsulfonphthalein und 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon-sulfonsäure-(2') (Syst. Nr. 1576), die bei erneuter Umsetzung mit Thymol in Gegenwart von Zinkchlorid bei 85° ebenfalls in Thymolsulfonphthalein überzuführen ist (O., C., *Am. Soc.* **48**, 985). Wärmetönung bei der Einw. von Thymol auf ätherfreies Magnesiumjodidäthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 745.

E I 264, Z. 25 v. o. statt „Indoxylsäure" lies „Indoxyl".

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Oxydation von Thymol durch Methylenblau in Gegenwart von pflanzlichen Oxydasen: LUTZ, *C. r.* **189**, 63. Hemmender Einfluß auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **146**, 399. Fungicide Wirkung: MYERS, *J. am. med. Assoc.* **89**, 1834; *C.* **1929** I, 2348. Bactericide Wirkung: MORGAN, COOPER, *Biochem. J.* **15**, 591; HENRY, SHARP, BROWN, *Biochem. J.* **19**, 517; COOPER, FORSTNER, *Biochem. J.* **18**, 944; *J. Soc. chem. Ind.* **45** [1926], 94 T; TRAUBE, SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 97; CAJUS, NAIDU, JANG, *Indian J. med. Res.* **15**, 119; *C.* **1929** II, 56; COURMONT, MOREL, BAY, *Parf. mod.* **21**, 161, 165; *C.* **1928** II, 2198, 2199; KURODA, *Bio. Z.* **169**, 287. Wirkung auf das Mycelwachstum von Aspergillus niger: NIETHAMMER, *Bio. Z.* **184**, 378. Anthelmintische Wirkung: CAJUS, MHASKAR, *Indian J. med. Res.* **11**, 338; *C.* **1925** I, 1626; BACHEM, *Z. exp. Med.* **44**, 659; *C.* **1925** I, 2173; REBELLO, DA COSTA, RICO, *C. r. Soc. Biol.* **98** [1928], 1022. Wirkung auf die Atmungsorgane: APEL, *Dtsch. med. Wschr.* **50**, 338; *C.* **1924** I, 2889. Weitere Angaben über physiologisches Verhalten s. bei J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 182; L. GOODMAN, A. GILMAN, The pharmacological basis of therapeutics [New York 1941], S. 833, 885—887, 894.

Analytisches.

Zur Farbreaktion mit Chloroform und Natronlauge oder Kalilauge (Flückigers Test) vgl. noch HEWITT, *J. am. pharm. Assoc.* **17**, 524; *C.* **1928** II, 1467. Gibt in wäßr. Lösung mit Salpetersäure (D: 1,33) nach 24 Stdn. eine grüne Färbung (HUERRE, *Bl. Sci. pharmacol.* **29** [1922], 181), bei 30 Min. langem Erwärmen mit Millons Reagens in salpetersaurer Lösung eine schwach grünlichgelbe Färbung (CHAPIN, *J. ind. eng. Chem.* **12** [1920], 772), mit Antimonpentachlorid in Chloroform in konz. Lösung eine purpurrote Färbung

(Steinle, Kahlenberg, *J. biol. Chem.* **67**, 453). Farbreaktionen mit seleniger Säure oder ihren Salzen in konz. Schwefelsäure: Levine, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 812; *C.* **1926** II, 925; mit Phosphormolybdänsäure + Ammoniummetavanadat in Schwefelsäure: Parri, *Giorn. Farm. Chim.* **73**, 133; *C.* **1924** II, 1836; mit Formaldehyd, Dioxyaceton und Weinsäure in schwefelsaurer Lösung: Ware, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 249; *C.* **1929** II, 2702; mit verschiedenen Aldehyden in alkoh. Schwefelsäure: Ekkert, *P. C. H.* **68**, 563; *C.* **1927** II, 2696; **1928** I, 1558; mit Nitroprussidnatrium in konz. Schwefelsäure: E., *P. C. H.* **67**, 567; *C.* **1926** II, 2207; **1928** I, 1557. Thymol gibt bei Zugabe zu einer mit Hypobromit vorbehandelten Lösung von Acetaldehyd oder Aceton eine violette Färbung (Pitarelli, *Arch. Farmacol. sperim.* **29**, 79; *C.* **1920** IV, 616). Gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (Cattelain, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 375; *C.* **1927** II, 143). Nachweis durch Kuppeln mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung schwach alkalischer Lösungen des entstandenen Azofarbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: Palkin, Wales, *Am. Soc.* **46**, 1491; W., P., *Am. Soc.* **48**, 812. Analysengang zum Nachweis in pharmazeutischen Präparaten: Rojahn, Struffmann, *Apoth.-Ztg.* **41**, 503; *C.* **1926** II, 76. Mikrochemischer Nachweis: Behrens-Kley, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 34.

Bestimmung neben Carvacrol in Thymianöl auf Grund der Erstarrungskurve: Sage, Dalton, *Perfum. essent. Oil Rec.* **15**, 345; *C.* **1925** I, 172. Colorimetrische Bestimmung von Thymol nach Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure in Natriumdicarbonat-Lösung: Pucher, Burd, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **21**, 565; *C.* **1926** I, 2222. Zur bromometrischen Bestimmung nach Koppeschaar (H 535; E I 264) vgl. noch Day, Taggart, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 547; *C.* **1928** II, 88; vgl. ferner Francis, Hill, *Am. Soc.* **46**, 2502; F., *Am. Soc.* **48**, 1635; Kaufmann, *Ar.* **1929**, 6. Über Bestimmung in Gemischen durch Titration mit Brom oder Rhodan vgl. Kau., *Ar.* **1929**, **7**, 249. Zur jodometrischen Bestimmung vgl. noch Marquina, *An. Soc. españ.* **15** [1917], 264.

Das Phenylurethan schmilzt bei 106,5—107°, das α-Naphthylurethan bei 156° bis 157° (Sherk, *Am. J. Pharm.* **93**, 116, 120; *C.* **1921** III, 218).

Methylthymyläther, Thymolmethyläther $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$ (H 536; E I 264). Kp_{760}: 215° (Rosenmund, Schnurr, *A.* **460**, 96). — Sättigt man die alkoh. Lösung mit Chlorwasserstoff, wobei der Äther keine Veränderung erleidet, und versetzt mit wäßrig-alkoholischer Natriumnitrit-Lösung, so entsteht 4-Nitroso-thymol (Syst. Nr. 671a) (Klingstedt, Sundström, *J. pr.* [2] **116**, 311). — Über toxische Wirkung bei Hunden vgl. Busquet, Vischniac, *C. r. Soc. Biol.* **83**, 1150; *C.* **1920** III, 524. — Farbreaktionen mit Aldehyden und Saccharose in alkoh. Schwefelsäure: Ekkert, *P. C. H.* **68**, 581; *C.* **1927** II, 2522; **1928** I, 1587.

Äthylthymyläther, Thymoläthyläther $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 536; E I 265). *B.* Aus Thymol und Äthylbromid in siedender Natriumäthylat-Lösung (Klingstedt, Sundström, *J. pr.* [2] **116**, 309). — Kp: 230° (Kl., S.). — Durch tropfenweise Zugabe eines Gemisches von Natriumnitrit, Essigsäure und 20%iger Überchlorsäure zu einer auf 6° abgekühlten Lösung von Äthylthymyläther in Eisessig entsteht die Verbindung $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{ClO_4}\!>O:C_6H_2(CH_3)(C_3H_7):(N:O)\cdot C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)\cdot O\cdot C_2H_5$ (Syst. Nr. 1855) (Kehrmann, Decker, *B.* **54**, 2435). — Über toxische Wirkung bei Hunden vgl. Busquet, Vischniac, *C. r. Soc. Biol.* **83**, 1150; *C.* **1920** III, 524.

Allylthymyläther $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. $D_4^{15,4}$: 0,9390 (v. Auwers, *A.* **422**, 174). $n_\alpha^{15,4}$: 1,5062; $n_D^{15,4}$: 1,5103; $n_\beta^{15,4}$: 1,5215; $n_\gamma^{15,4}$: 1,5311.

Äthylenglykoldithymyläther, 1.2-Dithymoxy-äthan $C_{22}H_{30}O_2 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2-]_2$ (H 536). Zur Bildung vgl. Delaby, *Bl.* [4] **39**, 1616. — Krystalle (aus Methanol + wenig Äther). F: 94,5°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Methanol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Trimethylenglykoldithymyläther, 1.3-Dithymoxy-propan $C_{23}H_{32}O_2 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Aus Thymol-Natrium beim Erwärmen mit Trimethylenbromid in Alkohol auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (Delaby, *Bl.* [4] **39**, 1617). — Kp_{21}: 249,5°. D_4^{17}: 0,9944. n_D^{18}: 1,5326. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Methanol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Formaldehyd-dithymylacetal, Methylenglykoldithymyläther, Dithymoxy-methan $C_{21}H_{28}O_2 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O]_2CH_2$ (H 537). *B.* Aus Thymol-Natrium beim Erwärmen mit Methylenbromid oder Methylensulfat in Alkohol oder Aceton auf dem Wasserbad (Delaby, *Bl.* [4] **39**, 1614, 1615). — Nadeln (aus Methanol). F: 52°. Kp_{18}:

ca. 210°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Methanol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Essigsäurethymylester, Thymylacetat $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 537). *B.* Bei ca. 1-stdg. Einw. von Acetylchlorid auf Thymol in Nitrobenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 77). — Kp_{21}: 131°. — Lagert sich bei 24-stdg. Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol in 4-Acetyl-thymol um; Geschwindigkeit der Umlagerung bei verschiedenen Temperaturen: R., SCH., *A.* **460**, 82.

Bromessigsäure-thymylester, Thymyl-bromacetat $C_{12}H_{15}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von Bromessigsäure und Thymol mit Phosphoroxychlorid auf 125—130° (J. D. RIEDEL, D.R.P. 346462; *C.* **1922** II, 1081; *Frdl.* **13**, 761). — Gelbliches Öl. Kp_4: 153—157°. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. bei diesem, Syst. Nr. 4013.

Propionsäurethymylester, Thymylpropionat $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_{760}: 248° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 79). — Liefert bei 24-stdg. Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 20° 4-Propionyl-thymol; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei verschiedenen Temperaturen: R., SCH., *A.* **460**, 82.

Buttersäurethymylester, Thymylbutyrat $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_{760}: 265° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 79). — Liefert bei 12-stdg. Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 30° 4-Butyryl-thymol; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 20° und 40°: R., SCH., *A.* **460**, 82.

Isovaleriansäurethymylester, Thymylisovalerianat $C_{15}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 265). Flüssigkeit. Kp_9: 143° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 79). — Liefert bei 12-stdg. Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 30° 4-Isovaleryl-thymol; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 20° und 40°: R., SCH., *A.* **460**, 82.

n-Caprylsäurethymylester, Thymyl-n-caprylat $C_{18}H_{28}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Flüssigkeit. Kp_9: 186° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 80). — Liefert bei 16-stdg. Behandeln mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 25° 4-Capryloyl-thymol; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 20° und 40°: R., SCH., *A.* **460**, 82.

Kohlensäure-dithymylester, Dithymyl-carbonat, Thymotal $C_{21}H_{26}O_3 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O]_2CO$ (H 537). Verwendung als Anthelminticum: CAIUS, MHASKAR, *Indian J. med. Res.* **11**, 338; *C.* **1925** I, 1626.

Thymoxyessigsäure, O-Thymyl-glykolsäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 538; E I 265). Zur Darstellung aus Thymol, Chloressigsäure und Natriumhydroxyd vgl. STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 153; MAMELI, GAMBETTA, RIMINI, *G.* **50** I, 171. — F: 150° (M., *G.* **52** I, 333). — Liefert mit der berechneten Menge Jod in siedendem Isoamylalkohol in Gegenwart von etwas Jodsäure 4-Jod-thymoxyessigsäure (M., G., R.). Gibt beim Erwärmen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol und folgenden Behandeln mit 4 Mol Aluminiumchlorid 4-Methyl-7-isopropyl-cumaranon (Syst. Nr. 2385) (MAMELI, *G.* **52** I, 331).

Tetraacetylschleimsäure-dithymylester $C_{34}H_{42}O_{12} = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thymol und Tetraacetylschleimsäure-dichlorid in siedendem Toluol (KARIYONE, MOROTOMI, *J. pharm. Soc. Japan* **1929**, Nr. 2, S. 33; *C.* **1929** I, 2524). — F: 176°.

6-Chlor-3-oxy-p-cymol, 4-Chlor-thymol $C_{10}H_{13}OCl$, Formel I (H 539; E I 266). *B.* Durch Chlorierung von Thymol in Sodalösung (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 161; *C.* **1928** II, 767). Aus 4-Amino-thymol beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Zinksulfat bei 0° und Behandeln mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung (Rheinische Kampfer-Fabr., D. R. P. 431513; *C.* **1926** II, 1462; *Frdl.* **15**, 215). — F: 61° (Rheinische Kampfer-Fabr.), 59—60° (T.). Kp: 259—263° (T.); Kp_{18-20}: 143—147° (Rheinische Kampfer-Fabr.). — Beim Erhitzen mit Eisenfeilspänen und Alkalilauge auf 170—200° (RASCHIG, D.R.P. 396454; *C.* **1924** II, 1275; *Frdl.* **14**, 423) oder beim Hydrieren in Gegenwart eines Nickel-Kupfer- oder Nickel-Mangan-Katalysators in natronalkalischer Lösung bei 180° und 30 Atm. Druck (Rheinische Kampfer-Fabr., D.R.P. 432802; *C.* **1926** II, 1693; *Frdl.* **15**, 235) erhält man

I. II. III. IV.

Thymol. Liefert mit Schwefeldichlorid in Schwefelkohlenstoff 3.3'-Dichlor-6.6'-dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-diphenylsulfid (LESSER, GAD, *B.* 56, 977). — Verwendung eines Gemisches mit Campher als Desinfektionsmittel: RASCHIG, D.R.P. 433293; *C.* 1926 II, 2205; *Frdl.* 15, 1422.

2.6-Dibrom-3-oxy-p-cymol, 2.4-Dibrom-thymol $C_{10}H_{12}OBr_2$, Formel II auf S. 499 (H 541). *B.* Aus Thymol und etwas weniger als 2 Mol Brom in Eisessig bei 0° (JOST, RICHTER, *B.* 56, 120). Bei der Einw. von Brom auf Thymol-sulfonsäure-(4) in Wasser (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* 43, 309). Durch Reduktion von 2.6.6-Tribrom-p-menthadien-(1.3 oder 1.4)-on-(5 oder 3) mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Eisessig (JOST, RICHTER, *B.* 56, 122). — Erstarrt in der Kälte zu Prismen; F: 3,5—4°; Kp_{25}: 175° (korr.); Kp_{16}: 160—161° (korr.); D_{19}^{19}: 1,6631; $D_{17,4}^{17,4}$: 1,6588 (J., R.).

Desmotrope Form(?) des 2.4-Dibrom-thymols, 2.6-Dibrom-p-menthadien-(1.4)-on-(3)(?) $C_{10}H_{12}OBr_2 = CH_3\cdot C{<}{CHBr\cdot CH \atop CBr—CO}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$(?) (H 541). Ist als unreines 2.4-Dibrom-thymol erkannt (JOST, RICHTER, *B.* 56, 120).

6-Jod-3-oxy-p-cymol, 4-Jod-thymol $C_{10}H_{13}OI$, Formel III auf S. 499 (H 541; E I 267). *B.* Aus Thymol bei 24-stdg. Einw. von N-Jod-benzamidin in essigsaurer Lösung (BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* 172, 454; R., *A. ch.* [9] 16, 131). — F: 69°.

4-Jod-thymoxyessigsäure, O-[4-Jod-5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-glykolsäure $C_{12}H_{15}O_3I = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2I(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thymoxyessigsäure und der berechneten Menge Jod in Gegenwart von etwas Jodsäure in siedendem Isoamylalkohol (MAMELI, GAMBETTA, RIMINI, *G.* 50 I, 181). Aus 4-Jod-thymol durch Behandeln mit Chloressigsäure in Gegenwart von Natronlauge (M., G., R., *G.* 50 I, 183). — Nadeln (aus Petroläther). F: 126—127°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. — Wird durch konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure zersetzt. — $KC_{12}H_{14}O_3I$. Krystalle (aus wäßr. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $AgC_{12}H_{14}O_3I$. Brauner Niederschlag.

2.6-Dijod-3-oxy-p-cymol, 2.4-Dijod-thymol $C_{10}H_{12}OI_2$, Formel IV auf S. 499. *B.* Beim Schütteln von 2.4-Bis-chlormercuri-thymol mit wäßr. Jod-Kaliumjodid-Lösung (PAOLINI, *G.* 51 II, 191). — Öl. Kp_{16}: 215° (teilweise Zersetzung).

35. ***1-Oxymethyl-4-isopropyl-benzol, 1^1-Oxy-p-cymol, 4-Isopropyl-benzylalkohol, Cuminalkohol*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ (H 543). *V.* In Form von Estern im äther. Öl von Eucalyptus Bakeri Maiden (PENFOLD, *Perfum. essent. Oil Rec.* 18, 607; *C.* 1928 I, 1106). — *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von p-Cymol in Aceton + 1 n-Schwefelsäure an einer Blei(IV)-oxyd-Anode unter Wasserkühlung (FICHTER, MEYER, *Helv.* 8, 287). Aus 4-Isopropyl-phenylmagnesiumbromid und Paraformaldehyd auf dem Wasserbad (BERT, *C. r.* 177, 453; *Bl.* [4] 37, 1406). Bei der Oxydation von 4-Isopropyl-benzylmagnesiumchlorid mit Sauerstoff in Äther (BERT, *C. r.* 177, 197; *Bl.* [4] 37, 1579). — Kp: 246° (korr.); Kp_{20}: 140° (B., *Bl.* [4] 37, 1580); Kp_{760}: 246,6°; Kp_{12}: 130,2—130,4° (ANSCHÜTZ, zit. nach C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation [Miltitz 1923], S. 299). D_4^{14}: 0,983; n_D^{14}: 1,528 (B., *Bl.* [4] 37, 1580). Adsorption der Dämpfe durch Tierkohle: ALEXEJEWSKI, Ж. 55, 417; *C.* 1925 II, 642.

Cuminylacetat $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 544). Sehr angenehm riechende Flüssigkeit. $Kp_{16,5}$: 136° (BERT, *Bl.* [4] 37, 1582). D_4^{25}: 0,995. n_D^{25}: 1,497.

Cuminylpropionat $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. Kp_{15}: 142,5—143,5° (BERT, *Bl.* [4] 37, 1582). $D_4^{19,5}$: 0,985. $n_D^{19,5}$: 1,500.

Cuminylbutyrat $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Kp_{15}: 143—144° (BERT, *Bl.* [4] 37, 1582). D_4^7: 0,982. n_D^7: 1,504.

Cuminylisobutyrat $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{17}: 146° (BERT, *Bl.* [4] 37, 1582). D_4^8: 0,983. n_D^8: 1,506.

Cuminyl-n-valerianat $C_{15}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Kp_{22}: 168° (BERT, *Bl.* [4] 37, 1582). D_4^{20}: 0,959. n_D^{20}: 1,490.

Dicuminylsulfoxyd $C_{20}H_{26}OS = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2]_2SO$. *B.* Aus Cuminylmagnesiumchlorid und Dibutylsulfit (BERT, *C. r.* 178, 1828). — Plättchen. F: 100°.

Dicuminylsulfon $C_{20}H_{26}O_2S = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Durch Oxydation von Dicuminylsulfoxyd mit Permanganat in essigsaurer Lösung (BERT, *C. r.* 178, 1828). — Nadeln. F: 145°.

36. ***1-Methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-benzol, 4¹-Oxy-p-cymol, Dimethyl-p-tolyl-carbinol, 2-Oxy-2-p-tolyl-propan*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (H 544; E I 267). *V.* Im autoxydierten Kienöl (EPPLE, RUHEMANN, *B.* **59**, 298). — Kp_{11}: 107° (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 214, 216); Kp_{10}: 102—103° (EISENLOHR, SCHULZ, *B.* **57**, 1819). $D_4^{12,5}$: 0,9844; $n_\alpha^{12,5}$: 1,5183; $n_D^{12,5}$: 1,5222; $n_\beta^{12,5}$: 1,5335; $n_\gamma^{12,5}$: 1,5430 (K.). Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Chinolin: K. — Geht beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 200° sowie bei der Destillation mit Kaliumpyrosulfat oder mit 90%iger Ameisensäure in 1-Methyl-4-isopropenyl-benzol über (EP., R.; EI., SCH.).

Das Phenylurethan schmilzt bei 118—119° (EPPLE, RUHEMANN, *B.* **59**, 299).

37. ***2-Oxy-1.3-diäthyl-benzol, 2.6-Diäthyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-diäthyl-phenol beim Behandeln mit Natrium in siedendem Alkohol (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1275). Aus 2-Oxy-3-äthyl-acetophenon beim Behandeln mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 276). — Nadeln (aus Petroläther). F: 37,5—38° (v. AU., W.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in Natronlauge (v. AU., W.). — Liefert bei rascher Oxydation mit Chromtrioxyd in Essigsäure ca. 20% 3.5.3'.5'-Tetraäthyl-diphenochinon-(4.4') (v. AU., W.).

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = (C_2H_5)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Öl. Kp: 238—240° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 277). — Liefert bei raschem Erhitzen mit Aluminiumchlorid 4-Oxy-3.5-diäthyl-acetophenon und andere Produkte.

5-Chlor-2-oxy-1.3-diäthyl-benzol, 4-Chlor-2.6-diäthyl-phenol $C_{10}H_{13}OCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-2-oxy-3-äthyl-acetophenon mit der 4-fachen Menge Zink und Salzsäure (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1275). — Nadeln (aus Petroläther). F: 31—31,5°. Kp_{12}: 128—132°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in Natronlauge. — Liefert mit Natrium in siedendem Alkohol 2.6-Diäthyl-phenol.

38. ***4-Oxy-1.3-diäthyl-benzol, 2.4-Diäthyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel (vgl. H 545). *B.* Aus 6-Oxy-3-äthyl-acetophenon beim Behandeln mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 274). Beim Verkochen von diazotiertem 4-Amino-1.3-diäthyl-benzol (COPENHAVER, REID, *Am. Soc.* **49**, 3161). — Kp: 228—230° (v. AU., M.). D_0^0: 0,9986; D_{25}^{25}: 0,9794; n_D^{25}: 1,5218 (C., R.). Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und in Natronlauge (C., R.). Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung keine Färbung (v. AU., M.; C., R.), mit wäßrig-alkoholischer Eisenchlorid-Lösung eine Grünfärbung (C., R.).

Das Phenylurethan schmilzt bei 96—99° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 274).

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = (C_2H_5)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Öl. Kp: 242—244° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 275). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid 2-Oxy-3.5-diäthyl-acetophenon.

39. ***5-Oxy-1.3-diäthyl-benzol, 3.5-Diäthyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O$, Formel I.

3.5-Diäthyl-phenylacetat $C_{12}H_{16}O_2 = (C_2H_5)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Öl. Kp: 250—251° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 277). — Liefert bei raschem Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130—140° 6-Oxy-2.4-diäthyl-acetophenon.

40. ***4-Oxy-1.3-dimethyl-2-äthyl-benzol, 2.4-Dimethyl-3-äthyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O$, Formel II. *B.* Aus 2-Oxy-3.5-dimethyl-4-äthyl-acetophenon durch Einw. von Phosphorsäure (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 265). — Nadeln (aus Petroläther). F: 70—71°. Leicht löslich. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

I. (C_2H_5; HO·; ·C_2H_5) II. (CH_3; ·C_2H_5; ·CH_3; OH) III. (CH_3; ·CH_3; ·OH; C_2H_5) IV. (CH_3; ·CH_3; HO·; C_2H_5) V. (CH_3; ·CH_3; $CH_3\cdot CH\cdot OH$)

41. ***3-Oxy-1.2-dimethyl-4-äthyl-benzol, 2.3-Dimethyl-6-äthyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O$, Formel III. *B.* Aus 2-Oxy-3.4-dimethyl-acetophenon beim Behandeln mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 262). — Nadeln (aus Petroläther). F: 53—54°. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = C_2H_5\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. Öl. Kp: 216—218° (v. Auwers, Mauss, *A.* **460**, 262). — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 4-Methoxy-2.3-dimethyl-5-äthyl-acetophenon.

42. ***5-Oxy-1.2-dimethyl-4-äthyl-benzol, 4.5-Dimethyl-2-äthyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O$, Formel IV auf S. 501. *B.* Aus 4-Oxy-2-methyl-5-äthyl-benzaldehyd oder aus 6-Oxy-3.4-dimethyl-acetophenon bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. Auwers, Bundesmann, Wieners, *A.* **477**, 177, 179). Aus 6-Oxy-2.3-dimethyl-5-äthyl-acetophenon beim Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure und Eisessig (v. Auwers, Mauss, *A.* **460**, 261). — Nadeln (aus Petroläther). F: 51—52° (v. Au., B., W.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (v. Au., B., W.). Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung keine Färbung (v. Au., B., W.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 113° (v. Auwers, Bundesmann, Wieners, *A.* **447**, 177).

Methyläther $C_{11}H_{16}O = C_2H_5\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4.5-Dimethyl-2-äthyl-phenol mit Dimethylsulfat und Natronlauge (v. Auwers, Mauss, *A.* **460**, 260). — Öl. Kp: 218—220°. — Liefert bei Einw. von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad 6-Oxy-2.3-dimethyl-5-äthyl-acetophenon.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Öl. Kp: 247—249° (v. Auwers, Mauss, *A.* **460**, 263). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid 6-Oxy-2.3-dimethyl-5-äthyl-acetophenon und 6-Oxy-3.4-dimethyl-5-äthyl-acetophenon.

43. ***1.2-Dimethyl-4-[α-oxy-äthyl]-benzol, Methyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-carbinol*** $C_{10}H_{14}O$, Formel V auf S. 501.

Trichlormethyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-carbinol $C_{10}H_{11}OCl_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus o-Xylol und Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Hébert, *Bl.* [4] **27**, 51). — Liefert mit verd. Alkalien 3.4-Dimethyl-benzaldehyd und 3.4-Dimethyl-mandelsäure.

VI. CH_3, $\cdot C_2H_5$, $\cdot OH$ (?), CH_3

VII. CH_3, $\cdot C_2H_5$, $HO\cdot$, CH_3

VIII. CH_3, $\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, $CH_3\cdot O\cdot$, CH_3

IX. CH_3, $\cdot C_2H_5$, $CH_3\cdot$, $\cdot OH$

X. CH_3, $\cdot C_2H_5$, $CH_3\cdot$, OH

44. ***5-Oxy-1.4-dimethyl-2-äthyl-benzol, 2.5-Dimethyl-4-äthyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O$, Formel VII. Diese Konstitution kommt vermutlich der von Stahl (*B.* **23**, 990; H 545) als 3(?)-Oxy-1.4-dimethyl-2-äthyl-benzol (Formel VI) beschriebenen Verbindung zu (v. Auwers, Mauss, *B.* **61**, 1505). — *B.* Durch Reduktion von 4-Oxy-2.5-dimethyl-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. Au., M.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 39—40° (v. Au., M.). Gibt mit Eisenchlorid eine schwache Grünfärbung (v. Au., M.).

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Öl. Kp: 248—250° (v. Auwers, Mauss, *B.* **61**, 1505). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 150° 2-Oxy-3.5-dimethyl-4-äthyl-acetophenon.

5-Methoxy-1.4-dimethyl-2-[β-brom-äthyl]-benzol, 4-Methoxy-2.5-dimethyl-β-phenäthylbromid $C_{11}H_{15}OBr$, Formel VIII. *B.* Beim Kochen von 4-Methoxy-2.5-dimethyl-β-phenäthylalkohol mit 45%iger Bromwasserstoffsäure (Clemo, Haworth, Walton, *Soc.* **1929**, 2380). — Kp_1: 128—130°.

45. ***3-Oxy-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol, 3.5-Dimethyl-2-äthyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O$, Formel IX.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = C_2H_5\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$ (E I 268). $D_4^{12,8}$: 0,9624 (v. Auwers, *A.* **422**, 174). $n_\alpha^{12,8}$: 1,5132; $n_D^{12,8}$: 1,5181; $n_\beta^{12,8}$: 1,5295; $n_\gamma^{12,8}$: 1,5397.

46. ***4-Oxy-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol, 2.4-Dimethyl-5-äthyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O$, Formel X. *B.* Aus 5-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon beim Behandeln mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. Auwers, Mauss, *A.* **460**, 264). — Nadeln (aus Petroläther). F: 39—40°. Kp: 242—244°. Leicht löslich. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = C_2H_5\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 5-Methoxy-2.4-dimethyl-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. Auwers, Mauss, *B.* **61**, 1497). — Liefert mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff viel 5-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon, wenig 6-Oxy-3.5-dimethyl-2-äthyl-acetophenon und 4-Oxy-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol und sehr geringe Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 120—125°.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Öl. Kp: 254—256° (v. Auwers, Mauss, *A.* **460**, 264). — Liefert bei raschem Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130—140° 2-Oxy-3.5-dimethyl-4-äthyl-acetophenon neben geringen Mengen 6-Oxy-3.5-dimethyl-2-äthyl-acetophenon.

47. ***2-Oxy-1.3-dimethyl-5-äthyl-benzol, 2.6-Dimethyl-4-äthyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-3.5-dimethyl-acetophenon beim Behandeln mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 266). — Nadeln (aus Petroläther). F: 36—37°. Kp: 228—230°. — Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

CH_3 · OH · C_2H_5 · CH_3

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Öl. Kp: 245—247° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 267). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid 4-Oxy-3.5-dimethyl-acetophenon neben wenig 2-Oxy-3.5-dimethyl-4-äthyl-acetophenon.

Chloracetat $C_{12}H_{15}O_2Cl = C_2H_5 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-4-äthyl-phenol und Chloracetylchlorid (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **464**, 307). — Nadeln (aus Petroläther). F: 77—78°. Kp_{12}: 156°. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 150° geringe Mengen nicht isoliertes 2.6-Dimethyl-4-chloracetyl-phenol. Reaktion mit Essigsäure-p-tolylester und Aluminiumchlorid: v. AU., M.

48. ***4-Oxy-1.3-dimethyl-5-äthyl-benzol, 2.4-Dimethyl-6-äthyl-phenol*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-3.5-dimethyl-acetophenon bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 179; v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 258) oder analog aus 4-Oxy-3-methyl-5-äthyl-benzaldehyd (v. AU., B., W., *A.* **447**, 181). Aus 3-Oxy-2.6-dimethyl-4-äthyl-acetophenon beim Behandeln mit Phosphorsäure (v. AU., M., *A.* **460**, 264). — Öl. Kp: 228—229° (v. AU., M.). Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (v. AU., B., W.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 113,5° (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 180).

CH_3 · C_2H_5 · CH_3 · OH

Methyläther $C_{11}H_{16}O = C_2H_5 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. Öl. Kp: 210—211° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 263). — Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff neben anderen Produkten 3-Oxy-2.6-dimethyl-4-äthyl-acetophenon.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Öl. Kp: 242° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 259). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid 2-Oxy-3.5-dimethyl-4-äthyl-acetophenon und 6-Oxy-3.4-dimethyl-5-äthyl-acetophenon.

49. ***1.3-Dimethyl-5-[α-oxy-äthyl]-benzol, Methyl-[3.5-dimethyl-phenyl]-carbinol*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Acetaldehyd auf 3.5-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid in absol. Äther unter Kühlung (v. AUWERS, LECHNER, BUNDESMANN, *B.* **58**, 47). — Öl. Kp_{12}: 115—116°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 3.5-Dimethyl-acetophenon.

CH_3 · $CH_3 \cdot CH(OH)$ · CH_3

50. ***3-Oxy-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, 2.3.5.6-Tetramethyl-phenol, Durenol*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel (H 547). *B.* Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2.4.5-Trimethyl-phenyl-acetat mit Aluminiumchlorid auf 130—140° (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 183). Aus 6-Oxy-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd durch Kochen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AU., B., W.). — Schuppen (aus Methanol). F: 117—118°.

CH_3 · CH_3 · CH_3 · OH · CH_3

[GAEDE]

6. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{16}O$.

1. ***4-Oxy-1-pentyl-benzol, 4-Pentyl-phenol, 1-[4-Oxy-phenyl]-pentan*** $C_{11}H_{16}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Methyläther, 4-Pentyl-anisol $C_{12}H_{18}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Butyl-[4-methoxy-phenyl]-keton bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (SKRAUP, NIETEN, *B.* **57**, 1301). Aus 4-n-Hexyl-anisol beim Erhitzen im Rohr auf 280—310°, neben anderen Produkten (SK., N., *B.* **57**, 1305). — Erstarrt nicht bis —18°. Kp_{14}: 124° bis 125°. — Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 310—320° wenig Anisol und ein brennbares Gas. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure entsteht 4-Methoxy-1-pentyl-benzol-sulfonsäure-(3?) (Schmelzpunkt des Amids: 101°).

2. ***[α-Oxy-pentyl]-benzol, Butylphenylcarbinol, 1-Oxy-1-phenyl-pentan, 1-Phenyl-pentanol-(1)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$.

a) ***Rechtsdrehendes Butylphenylcarbinol*** $C_{11}H_{16}O$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form über das saure Phthalat und dessen Cinchonidinsalz; man destilliert das saure Phthalat in Gegenwart von Ätznatron mit Wasserdampf (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 360). — $Kp_{ca.\ 15}$: 121—122°. $[\alpha]_D^{25}$: +40,8° (c = 12).

b) ***Linksdrehendes Butylphenylcarbinol*** $C_{11}H_{16}O$. $[\alpha]_D^{20}$: $-12,8^0$ (c = 12) (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 364). — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform oder von Thionylchlorid, zuletzt auf dem Wasserbad, linksdrehendes Butylphenylchlormethan.

c) ***Optisch aktives Derivat des Butylphenylcarbinols, dessen sterische Zugehörigkeit ungewiß ist.***

[α-Mercapto-pentyl]-benzol, 1-Mercapto-1-phenyl-pentan, Butyl-phenyl-methyl-mercaptan $C_{11}H_{16}S = C_6H_5\cdot CH(SH)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von linksdrehendem Butylphenylchlormethan mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 380). — $Kp_{ca.\,15}$: 122—125°. $[\alpha]_D^{20}$: $+17,9^0$ (Äther; c = 11). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat, Kaliumdichromat oder Wasserstoffperoxyd eine nicht näher beschriebene inaktive Sulfonsäure.

d) ***Inaktives Butylphenylcarbinol*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzaldehyd und Butylmagnesiumchlorid in Äther (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] **27**, 860; VERNIMMEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 100; *C.* **1924** II, 1341; CONANT, BLATT, *Am. Soc.* **50**, 554). — Öl. Erstarrt bei tiefer Temperatur glasig (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 505; *C.* **1928** I, 27). Kp_{18}: 129—130° (C., B.); Kp_{12}: 123—124° (V.). D_{20}^{20}: 0,9672; n_D^{20}: 1,5112 (V.). Viscosität bei 25°: 0,173 g/cm sec (LEVENE, ROTHEN, *J. biol. Chem.* **81**, 364). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromwasserstoff bei 79,7°: L., R., *J. biol. Chem.* **81**, 361. Liefert beim Erhitzen mit 1% p-Toluolsulfonsäure unter 3 mm Druck auf 92° Bis-[α-phenyl-pentyl]-äther (s. u.) (V.).

Bis-[α-phenyl-pentyl]-äther, α.α'-Diphenyl-di-n-amyl-äther $C_{22}H_{30}O = [C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)]_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Butylphenylcarbinol mit 1% p-Toluolsulfonsäure unter 3 mm Druck auf 92° (VERNIMMEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 100; *C.* **1924** II, 1341). — Kp_{14}: 199°. D_4^0: 0,9720; D_{20}^{20}: 0,9574. n_α^{20}: 1,5140; n_D^{20}: 1,5175; n_β^{20}: 1,5272.

Butylphenylcarbinol-carbamat, Butylphenylcarbinolurethan $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf Butylphenylcarbinol in Toluol + Dimethylanilin und Sättigung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] **27**, 860). — F: 75°.

3. ***[γ-Oxy-pentyl]-benzol, Äthyl-β-phenäthyl-carbinol, 3-Oxy-1-phenyl-pentan, 1-Phenyl-pentanol-(3)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

a) ***Rechtsdrehendes Äthyl-β-phenäthyl-carbinol*** $C_{11}H_{16}O$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form über das saure Phthalat und dessen Strychninsalz; man destilliert das saure Phthalat in Gegenwart von Natronlauge mit Wasserdampf (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1096, 1097). — F: 38°. Kp_{19}: 143°. D_4^{20}: 0,9687; D_4^{140}: 0,8773 (H., K., *Soc.* **127**, 1099); D_4^t zwischen 46,3° (0,9485) und 131,5° (0,8832): H., K., *Soc.* **127**, 1101. $[\alpha]_D^{20}$: $+18,9^0$ (unverd.); $[\alpha]_D^{140}$: $+18,7^0$ (unverd.); $[\alpha]_D^{ca.\,20}$: $+26,8^0$ (Alkohol; c = 5), $+30,2^0$ (Schwefelkohlenstoff; c = 5) (H., K., *Soc.* **127**, 1099). Rotationsdispersion der unverd. Substanz bei verschiedenen Temperaturen und der Lösungen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur: H., K.

Formiat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CHO)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von rechtsdrehendem Äthyl-β-phenäthyl-carbinol mit überschüssiger Ameisensäure auf 100° (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1098, 1100). — Kp_{15}: 135°. D_4^{20}: 0,9980; D_4^{140}: 0,8980. n_D^{20}: 1,4973. Dispersion bei 20°: H., K. $[\alpha]_D^{20}$: $-44,0^0$; $[\alpha]_D^{140}$: $-38,4^0$ (unverd.). Rotationsdispersion der reinen Substanz bei verschiedenen Temperaturen: H., K.

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von rechtsdrehendem Äthyl-β-phenäthyl-carbinol mit Essigsäureanhydrid auf 100° (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1098, 1100). — Kp_{12}: 147°. D_4^t zwischen 15,3° (0,9863) und 117,3° (0,8988): H., K. n_D^{20}: 1,4890. Dispersion bei 20°: H., K. $[\alpha]_D^{20}$: $-38,3^0$; $[\alpha]_D^{140}$: $-31,3^0$ (unverd.). Rotationsdispersion der reinen Substanz bei verschiedenen Temperaturen: H., K.

Propionat $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von rechtsdrehendem Äthyl-β-phenäthyl-carbinol mit Propionsäureanhydrid auf 100° (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1098, 1101). — D_4^t zwischen 17,8° (0,9997) und 126,5° (0,9088): H., K.

b) ***Linksdrehendes Äthyl-β-phenäthyl-carbinol*** $C_{11}H_{16}O$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form über das saure Phthalat und dessen Strychnin- und Cinchonidinsalz; man destilliert das saure Phthalat in Gegenwart von Natronlauge mit Wasserdampf (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1097). — F: 38°. Kp_{19}: 143°.

Propionat $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von linksdrehendem Äthyl-β-phenäthyl-carbinol mit Propionsäureanhydrid auf 100° (HEWITT,

KENYON, Soc. 127, 1098, 1100). — Kp_{14}: 150°. D_4^t zwischen 20,5° (0,9723) und 140° (0,8703): H., K. n_D^{20}: 1,4850. Dispersion bei 20°: H., K. $[\alpha]_D^{20}$: +46,1°; $[\alpha]_D^{140}$: +35,9° (unverd.). Rotationsdispersion der reinen Substanz bei verschiedenen Temperaturen: H., K.

c) ***Inaktives Äthyl-β-phenäthyl-carbinol*** $C_{11}H_{16}O$. *B.* Durch Reduktion von Äthyl-β-phenäthyl-keton mit Natrium in feuchtem Äther (HEWITT, KENYON, Soc. 127, 1096). — Das saure Phthalat schmilzt bei 74°.

4. ***[ε-Oxy-pentyl]-benzol, ε-Phenyl-n-amylalkohol, 5-Oxy-1-phenyl-pentan, 1-Phenyl-pentanol-(5)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_5\cdot OH$ (E I 268). *B.* Bei aufeinanderfolgender Umsetzung von Trimethylenchlorhydrin mit Äthylmagnesiumbromid und β-Phenäthylmagnesiumbromid in Äther (CONANT, KIRNER, Am. Soc. 46, 242). — Kp_{5-6}: 135—136°.

5. ***Methyl-propyl-phenyl-carbinol, 2-Oxy-2-phenyl-pentan, 2-Phenyl-pentanol-(2)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 547). *B.* Neben anderen Produkten aus Methylpropylketon-cyanhydrin und 2 Mol Phenylmagnesiumbromid (GEURDEN, *Bl. Acad. Belgique* [5] 11, 709; *C.* 1926 I, 3147).

6. ***Äthyl-α-phenäthyl-carbinol, 3-Oxy-2-phenyl-pentan, 2-Phenyl-pentanol-(3)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Hydratropaaldehyd mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] 33, 768). — Kp_{32}: 134—137°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung Äthyl-α-phenäthyl-keton und Acetophenon.

7. ***sek.-Butyl-phenyl-carbinol, 1-Oxy-2-methyl-1-phenyl-butan, 2-Methyl-1-phenyl-butanol-(1)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$ (E I 269). *B.* Aus sek.-Butylmagnesiumbromid und Benzaldehyd in Äther (GLATTFELD, CAMERON, *Am. Soc.* 49, 1045). — Kp_{15}: 125—126°. — Wird durch konz. Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor zu 2-Benzyl-butan reduziert.

8. ***Methyl-äthyl-benzyl-carbinol, 2-Oxy-2-methyl-1-phenyl-butan, 2-Benzyl-butanol-(2)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_2H_5$ (H 547; E I 269). *B.* Aus Phenylaceton und Äthylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] 33, 769). — Scharf, aber angenehm riechende bewegliche Flüssigkeit. Kp_{30}: 133—134° (GLATTFELD, CAMERON, *Am. Soc.* 49, 1044); Kp_{11}: 103—105° (ZELINSKY, GAWERDOWSKAJA, *B.* 61, 1053). Löslich in Ligroin, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (GL., C.). — Verliert beim Kochen unter Atmosphärendruck langsam Wasser (GL., C.). Wird durch konz. Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor (GL., C.) oder beim Leiten über platinierte Kohle (Z., GA.) zu 2-Benzyl-butan reduziert. Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad β-Methyl-β-äthyl-styrol (TI., L.).

Methyl-äthyl-[α-jod-benzyl]-carbinol, 1-Jod-2-oxy-2-methyl-1-phenyl-butan $C_{11}H_{15}OI = C_6H_5\cdot CHI\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Methyl-β-äthyl-styrol bei der Einw. von Jod und gelbem Quecksilberoxyd in wasserhaltigem Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *C. r.* 176, 313; *Bl.* [4] 33, 770). — Liefert bei der Einw. von Silbernitrat in Äther Benzaldehyd, α-Äthyl-α-phenyl-aceton und wahrscheinlich α-Methyl-α-äthyl-α'-phenyl-äthylenoxyd. Beim Behandeln mit Ätzkali in Äther entstehen β-Methyl-β-äthyl-styrol, α-Äthyl-α-phenyl-aceton und α-Methyl-α-äthyl-α'-phenyl-äthylenoxyd.

9. ***β-Benzyl-butylalkohol, β-Äthyl-γ-phenyl-propylalkohol, 3-Oxy-2-äthyl-1-phenyl-propan, 2-Benzyl-butanol-(1)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot OH$ (H 547). *B.* Durch Reduktion von α-Äthyl-β-phenyl-propionsäure-äthylester mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, *A.* 451, 50). — Besitzt einen rosenähnlichen Geruch. Kp_{12}: 134° bis 135°. — Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr im Wasserbad β-Äthyl-γ-phenyl-propylbromid.

10. ***4-Oxy-1-isoamyl-benzol, 4-Isoamyl-phenol, 2-Methyl-4-[4-oxy-phenyl]-butan*** $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-1-[α.β-dibrom-isoamyl]-benzol, 4-[α.β-Dibrom-isoamyl]-anisol $C_{12}H_{16}OBr_2 = (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-[γ-Methyl-α-butenyl]-anisol und Brom in Äther (PUXEDDU, *G.* 50 I, 154). — Nadeln (aus Petroläther). F: 93—95°.

11. ***[α-Oxy-isoamyl]-benzol, Isobutylphenylcarbinol, 4-Oxy-2-methyl-4-phenyl-butan, 2-Methyl-4-phenyl-butanol-(4)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 548; E I 269). *B.* Durch Kochen von Phenylmagnesiumbromid mit Isovaleraldehyd in absol. Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Salzsäure (RHEINBOLDT, ROLEFF, *B.* 57, 1923). Durch Reduktion von Isobutylphenylketon mit Isobutylmagnesiumbromid in Äther bei 13° (RH., RO., *J. pr.* [2] 109, 189). Zur Bildung aus

Benzaldehyd und Isobutylmagnesiumbromid in Äther vgl. a. HESS, RHEINBOLDT, *B.* **54**, 2055. — Kp_{12}: 120—121° (RH., Ro., *B.* **57**, 1923); Kp_{11}: 118—120° (RH., Ro., *J. pr.* [2] **109**, 189). — Liefert bei der Destillation über Infusorienerde bei 300—400° β-Isopropyl-styrol (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] **8**, 307). Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure entsteht Isobutylphenylketon (RH., Ro., *B.* **57**, 1923; *J. pr.* [2] **109**, 189). Gibt beim Kochen mit 4-Nitro-benzoylchlorid in absol. Äther [α-Chlor-isoamyl]-benzol (MEISENHEIMER, *A.* **442**, 193). Das durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid erhaltene Brommagnesium-alkoholat verändert sich beim Kochen in Äther oder Benzol nicht (RH., Ro., *B.* **57**, 1924).

12. ***[β-Oxy-isoamyl]-benzol, Isopropylbenzylcarbinol, 3-Oxy-2-methyl-4-phenyl-butan, 2-Methyl-4-phenyl-butanol-(3)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyraldehyd und Benzylmagnesiumchlorid (LÉVY, *Bl.* [4] **33**, 1662). Kp_{30}: 140—145°. — Liefert beim Kochen mit Chromsäure in Essigsäure Isopropylbenzylketon.

13. ***[γ-Oxy-isoamyl]-benzol, Dimethyl-β-phenäthyl-carbinol, 2-Oxy-2-methyl-4-phenyl-butan, 2-Methyl-4-phenyl-butanol-(2)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (H 548; E I 269). *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Hydrozimtsäureäthylester (CLAISEN, *J. pr.* [2] **105**, 82). — Kp_{15}: 124—125°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Destillation über Ammoniumjodid und Phosphorpentoxyd im Vakuum [γ.γ-Dimethyl-allyl]-benzol.

14. ***Diäthylphenylcarbinol, 3-Oxy-3-phenyl-pentan, 3-Phenyl-pentanol-(3)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)_2\cdot OH$ (H 548; E I 269). *B.* Aus Äthylmagnesiumjodid durch Umsetzung mit Benzoylchlorid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit verd. Essigsäure; Ausbeute 93% (GILMAN, FOTHERGILL, PARKER, *R.* **48**, 750). Die Darstellung aus Äthylmagnesiumbromid und Benzoesäureäthylester liefert bei Gegenwart von Feuchtigkeit bessere Ausbeuten (SCHMALFUSS, WETZEL, *J. pr.* [2] **109**, 159; vgl. a. E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 28 Anm. 1). Beim Behandeln von Monothiobenzoesäure-S-äthylester mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* **119**, 1195). Neben cyanwasserstoffsaurem Phenylpropionylketimid bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Benzoylcyanid (DE COSTER, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 661; *C.* **1926** I, 3146). — Kp: 223—224° (H., CL.); Kp_{15}: 111—113° (DE C.). D_4^{20}: 0,9831; n_D^{20}: 1,5182 (DE C.). — Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 189.

15. ***4-Oxy-1-tert.-amyl-benzol, 4-tert.-Amyl-phenol, 2-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-butan*** $C_{11}H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 548; E I 269). F: 95° (HENRY, SHARP, *Soc.* **1926**, 2435). — 1 Mol 4-tert.-Amyl-phenol liefert beim Kochen mit 2 Mol Quecksilber(II)-acetat in Alkohol bei Gegenwart von Essigsäure 2.6-Bis-acetoxymercuri-4-tert.-amyl-phenol; bei Anwendung von 2 Mol 4-tert.-Amyl-phenol und 1 Mol Quecksilber(II)-acetat in kaltem 50%igem Alkohol entsteht 2-Acetoxymercuri-4-tert.-amyl-phenol. — Bactericide Wirkung: H., SH., BROWN, *Biochem. J.* **19**, 517.

3.5-Dinitro-4-oxy-1-tert.-amyl-benzol, 2.6-Dinitro-4-tert.-amyl-phenol $C_{11}H_{14}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (H 549). *B.* Durch Einw. von eiskalter konzentrierter Salpetersäure auf 2.6-Bis-acetoxymercuri-4-tert.-amyl-phenol (HENRY, SHARP, *Soc.* **1926**, 2435). — F: 64—66°. — $KC_{11}H_{13}O_5N_2$. Rote kupferglänzende Tafeln.

NO_2
$CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot\langle\ \rangle\cdot OH$
NO_2

16. ***β-Methyl-β-phenyl-butylalkohol, 1-Oxy-2-methyl-2-phenyl-butan, 2-Methyl-2-phenyl-butanol-(1)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von α-Methyl-α-phenyl-buttersäure-amid mit Natrium und Alkohol, neben wenig β-Methyl-β-phenyl-butylamin; Ausbeute 55% (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1426; *A. ch.* [10] **2**, 22). — Viscose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp: 246°; Kp_{22}: 138°. — Liefert beim Überleiten über Infusorienerde bei beginnender Rotglut 2-Methyl-1-phenyl-buten-(1), wenig nicht näher beschriebenes 2-Phenyl-penten-(2)(?) und vielleicht etwas 3-Phenyl-penten-(2)(?) (BL., *A. ch.* [10] **2**, 32; RAMART, BL., *C. r.* **176**, 1321).

17. ***β-Methyl-γ-phenyl-butylalkohol, 1-Oxy-2-methyl-3-phenyl-butan, 2-Methyl-3-phenyl-butanol-(1)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von α.β-Dimethyl-hydrozimtsäure-äthylester mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, *A.* **451**, 48). — Nach Rosen riechendes Öl. Kp_{12}: 132—133°.

18. ***γ-Methyl-β-phenyl-butylalkohol, 4-Oxy-2-methyl-3-phenyl-butan, 2-Methyl-3-phenyl-butanol-(4)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Isopropyl-phenyl-acetamid mit Natrium und Alkohol, neben sehr wenig γ-Methyl-β-phenyl-butylamin (RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* **184**, 32; *A. ch.* [10] **8**, 286). — Viscose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{15}: 130—132°. — Liefert bei der Destillation

über Infusorienerde bei 300—400° ein Gemisch von viel 3-Methyl-1-phenyl-buten-(1) mit sehr wenig 3-Methyl-2-phenyl-buten-(1) (R.-L., A., *A. ch.* [10] **8**, 306). — Phenylurethan. F: 70° (R.-L., A., *A. ch.* [10] **8**, 287).

19. ***4-Oxy-1-[β.β-dimethyl-propyl]-benzol, 4-[β.β-Dimethyl-propyl]-phenol, 2.2-Dimethyl-3-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 1-[β.β-Dimethyl-propyl]-benzol-sulfonsäure-(4) durch Kalischmelze bei 220° (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **100**, 17). — Campherartig riechende Nadeln (aus Wasser). F: 118° bis 118,2° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, schwer in Wasser.

20. ***[γ-Oxy-β.β-dimethyl-propyl]-benzol, β.β-Dimethyl-γ-phenyl-propylalkohol, 3-Oxy-2.2-dimethyl-1-phenyl-propan, 2.2-Dimethyl-1-phenyl-propanol-(3)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 270). Gibt beim Leiten des Dampfes über Infusorienerde bei 300—400° hauptsächlich 2-Methyl-4-phenyl-buten-(2 (HALLER, RAMART, *C. r.* **174**, 1214). Bei der Einw. von Thionylchlorid entsteht eine nicht näher untersuchte Verbindung vom Schmelzpunkt 176—177°. Beim Behandeln mit Thionylchlorid und folgenden Erhitzen mit Pyridin im Rohr auf 120—130° entsteht hauptsächlich 2-Methyl-1-phenyl-buten-(2). Einw. von Phosphorpentachlorid: H., R.

21. ***5-Oxy-1-methyl-2-butyl-benzol, 3-Methyl-4-butyl-phenol, 4-Butyl-m-kresol, 1-[4-Oxy-2-methyl-phenyl]-butan*** $C_{11}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-[4-Oxy-2-methyl-phenyl]-buten-(1) und aus 1.1-Bis-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-butan bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120—125° oder auf Siedetemperatur, neben anderen Produkten (v. BRAUN, *A.* **472**, 77). — Öl. Kp_{14}: 140—145°.

(Formel: CH_3; $HO\cdot$; $\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$)

22. ***6-Oxy-1-methyl-3-sek.-butyl-benzol, 2-Methyl-4-sek.-butyl-phenol, 4-sek.-Butyl-o-kresol*** $C_{11}H_{16}O$, Formel I. *B.* Neben o-Kresol bei der Hydrierung von 2.2-Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-butan in Gegenwart eines wismuthaltigen Nickelkatalysators bei 160—180° unter Druck (Chem. Fabr. SCHERING, E. P. 254753; Schweiz. P. 125629; *C.* **1929** II, 96). — Thymolartig riechendes Öl. Kp: 242—245°; Kp_{12}: 123°.

23. ***5-Oxy-1-methyl-2-tert.-butyl-benzol, 3-Methyl-4-tert.-butyl-phenol, 4-tert.-Butyl-m-kresol*** $C_{11}H_{16}O$, Formel II. Die von H. MEYER, BERNHAUER (*M.* **53/54**, 736) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist von TSCHITSCHIBABIN (*Bl.* [5] **2** [1935], 497, 500) als unreines 3-Methyl-6-tert.-butyl-phenol (s. u.) erkannt worden.

I. (CH_3; $HO\cdot$; $\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$)
II. (CH_3; $\cdot C(CH_3)_3$; $HO\cdot$)
III. (CH_3; $HO\cdot$; $\cdot C(CH_3)_3$)
IV. (CH_3; $\cdot OH$; $C(CH_3)_3$)
V. (CH_3; $\cdot OH$; $C(CH_3)_3$)

24. ***6-Oxy-1-methyl-3(?)-tert.-butyl-benzol, 2-Methyl-4(?)-tert.-butyl-phenol, 4(?)-tert.-Butyl-o-kresol*** $C_{11}H_{16}O$, Formel III (H 550). Auffassung als 2-Methyl-6-tert.-butyl-phenol: TSCHITSCHIBABIN, *Bl.* [5] **2** [1935], 508. — *B.* Aus o-Kresol und Isobutylalkohol in Gegenwart von 70%iger Schwefelsäure (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 736). — Kp: 235—237°.

25. ***2-Oxy-1-methyl-4-tert.-butyl-benzol, 2-Methyl-5-tert.-butyl-phenol, 5-tert.-Butyl-o-kresol*** $C_{11}H_{16}O$, Formel IV. *B.* Durch Verkochen von diazotiertem 2-Methyl-5-tert.-butyl-anilin (BATTEGAY, HAEFFELY, *Bl.* [4] **35**, 987). — Phenolartig riechendes Öl. Mit Wasserdampf flüchtig. — Die alkal. Lösung liefert mit Natriumnitrit und Mineralsäure 2-Methyl-5-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) und geringe Mengen einer Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 172°.

26. ***3-Oxy-1-methyl-4-tert.-butyl-benzol, 3-Methyl-6-tert.-butyl-phenol, 6-tert.-Butyl-m-kresol*** $C_{11}H_{16}O$, Formel V. *B.* Beim Erwärmen von m-Kresol und Isobutylalkohol mit 70%iger Schwefelsäure (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 736; TSCHITSCHIBABIN, *Bl.* [5] **2** [1935], 497, 500). — Krystallinisch. F: 23°; Kp_{16}: 121—122°; geht an feuchter Luft in ein bei 37° schmelzendes Monohydrat über (TSCH., *Bl.* [5] **2**, 504).

3-Methoxy-1-methyl-4-tert.-butyl-benzol, 3-Methyl-6-tert.-butyl-anisol, 6-tert.-Butyl-m-kresol-methyläther $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$ (H 550). Diese Konstitution kommt dem von BAUR (*B.* **27** [1894], 1616; D.R.P. 62362; *Frdl.* **3**, 879) beschriebenen 3-Methyl-x-tert.-butyl-anisol (H 550) zu (SEIDE, DUBININ, *Ž. obšč. Chim.* **2**, 455; *C.* **1933** I, 603; TSCHITSCHIBABIN, *Bl.* [5] **4** [1937], 439). — Liefert mit rauchender Salpetersäure in Eisessig 2.6-Dinitro-3-methoxy-1-methyl-4-tert.-butyl-benzol, 4.6-Dinitro-

3-methoxy-toluol und 2.4.6-Trinitro-3-methoxy-toluol (BARBIER, *Helv.* 11, 158; vgl. S., D.; BAUR).

x-Dibrom-3-methoxy-1-methyl-4-tert.-butyl-benzol, x-Dibrom-3-methyl-6-tert.-butyl-anisol $C_{12}H_{16}OBr_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Bromieren von 6-tert.-Butyl-m-kresol-methyläther (Chem.-Fabr. Flora, D.R.P. 412116; *C.* 1925 II, 93; *Frdl.* 15, 240). — Krystalle. F: 68—70°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

x-Dibrom-x-nitro-3-methoxy-1-methyl-4-tert.-butyl-benzol, x-Dibrom-x-nitro-3-methyl-6-tert.-butyl-anisol $C_{12}H_{15}O_3NBr_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6Br_2(NO_2)(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren der vorangehenden Verbindung mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10° (Chem. Fabr. Flora, D.R.P. 412116; *C.* 1925 II, 93; *Frdl.* 15, 240). — Nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 100°.

2.6-Dinitro-3-methoxy-1-methyl-4-tert.-butyl-benzol, 2.4-Dinitro-3-methyl-6-tert.-butyl-anisol, Ambrettemoschus $C_{12}H_{16}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SEIDE, DUBININ, *Ž. obšč. Chim.* 2, 455, 472; *C.* 1933 I, 603. — *B.* Aus 3-Methyl-6-tert.-butyl-anisol und rauchender Salpetersäure (BAUR, D.R.P. 62362; *Frdl.* 3, 879; *B.* 27 [1894], 1618; BARBIER, *Helv.* 11, 152). Beim Behandeln von 4-Methoxy-2-methyl-5-tert.-butyl-acetophenon mit 92—95%iger Salpetersäure unterhalb 0° (BARBIER, *Helv.* 11, 154, 161). — Stark nach Moschus riechende Krystalle (aus Alkohol). F: 85° (B.).

[Formel: CH_3; O_2N, NO_2; $O\cdot CH_3$; $C(CH_3)_3$]

27. ***1-[β-Oxy-äthyl]-4-isopropyl-benzol, 4-Isopropyl-β-phenäthylalkohol*** $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Isopropyl-phenylmagnesiumbromid und Äthylenchlorhydrin in Äther (BERT, *Bl.* [4] 37, 1406, 1588; v. BRAUN, WIRZ, *B.* 60, 108). Aus 4-Isopropyl-benzylmagnesiumchlorid und Paraformaldehyd in Äther, neben anderen Produkten (BERT, *Bl.* [4] 37, 1588). — Schwach riechendes Öl. Kp_{20}: 147° (v. B., W.,); $Kp_{28,5}$: 154° (B., *Bl.* [4] 37, 1588). D_4^{19}: 0,969; n_D^{19}: 1,522 (B., *Bl.* [4] 37, 1588).

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Isopropyl-β-phenäthylalkohol und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat bei 140° (BERT, *Bl.* [4] 37, 1407). — Flüssigkeit von stark aromatischem Geruch. Kp_{17}: 143—146°. D_4^{19}: 0,986. n_D^{19}: 1,499.

28. ***4-Oxy-1.3-dimethyl-5-propyl-benzol, 2.4-Dimethyl-6-propyl-phenol, 6-Propyl-asymm.-m-xylenol*** $C_{11}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-6-allyl-phenol, schneller aus 2.4-Dimethyl-6-propenyl-phenol durch katalytische Hydrierung nach PAAL-SKITA (CLAISEN, TIETZE, *A.* 449, 89). — Nadeln. F: 31° bis 32°. Kp: 243,5—245°; Kp_{17}: 125—126°. — Phenylurethan. F: 112—112,5°.

[Formel: CH_3; $C_2H_5\cdot CH_2$, CH_3; OH]

4-Allyloxy-1.3-dimethyl-5-propyl-benzol, 6-Propyl-asymm.-m-xylenol-allyläther $C_{14}H_{20}O = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. Flüssigkeit. Kp_{10}: 124—125° (CLAISEN, TIETZE, *A.* 449, 94). — Liefert beim Erhitzen auf 200—250° 2.4-Dimethyl-6-propyl-phenol, Allen, Diallyl und harzige Produkte.

29. ***5-Oxy-1-methyl-2.4-diäthyl-benzol, 5-Methyl-2.4-diäthyl-phenol, 4.6-Diäthyl-m-kresol*** $C_{11}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-4-methyl-3-äthyl-acetophenon durch Reduktion nach CLEMMENSEN (v. AUWERS, MAUSS, *A.* 460, 272). Durch Verseifen des Methyläthers (v. AU., M., *A.* 460, 269). — Öl. Kp: 247—249°. Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. — Phenylurethan. F: 109—110°.

[Formel: CH_3; C_2H_5; HO; C_2H_5]

Methyläther, 5-Methyl-2.4-diäthyl-anisol $C_{12}H_{18}O = CH_3\cdot C_6H_2(C_2H_5)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-2-methyl-5-äthyl-acetophenon durch Reduktion nach CLEMMENSEN (v. AUWERS, MAUSS, *A.* 460, 269). — Öl. Kp: 222—224°. — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 6-Oxy-4-methyl-3-äthyl-acetophenon und 6-Methoxy-2-methyl-3.5-diäthyl-acetophenon.

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_2(C_2H_5)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Öl. Kp: 258—260° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* 460, 270). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid wahrscheinlich 6-Oxy-3-methyl-4.5-diäthyl-acetophenon und 6-Oxy-2-methyl-3.5-diäthyl-acetophenon.

30. ***4-Oxy-1-methyl-2.5-diäthyl-benzol, 4-Methyl-2.5-diäthyl-phenol, 2.5-Diäthyl-p-kresol*** $C_{11}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Oxy-3-methyl-4-äthyl-acetophenon (v. AUWERS, MAUSS, *B.* 61, 1496) oder von 5-Oxy-2-methyl-4-äthyl-acetophenon (v. AU., M., *B.* 61, 1504) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure. — Nadeln (aus Petroläther). F: 54—54,5°. Kp: 248—250°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

[Formel: CH_3; C_2H_5; C_2H_5; OH]

Methyläther, 4-Methyl-2.5-diäthyl-anisol $C_{12}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_2(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 5-Methoxy-2-methyl-4-äthyl-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AUWERS, MAUSS, *B.* **61**, 1504). Durch Methylierung von 4-Oxy-1-methyl-2.5-diäthyl-benzol mit Dimethylsulfat (v. AU., M.). — Öl. Kp: 234—236°. — Gibt mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 6-Oxy-3-methyl-4-äthyl-acetophenon und geringe Mengen 6-Oxy-3-methyl-2.5-diäthyl-acetophenon (?) (v. AU., M., *B.* **61**, 1496).

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Öl. Kp: 260—262° (v. AUWERS, MAUSS, *B.* **61**, 1505). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130° 6-Oxy-3-methyl-4.5-diäthyl-acetophenon und wenig 6-Oxy-3-methyl-2.5-diäthyl-acetophenon (?).

31. ***2-Oxy-1-methyl-3.5-diäthyl-benzol, 2-Methyl-4.6-diäthyl-phenol, 4.6-Diäthyl-o-kresol*** $C_{11}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-5-äthyl-acetophenon durch Reduktion nach CLEMMENSEN (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 273). — Öl. Kp: 234—236°.

(Formel: CH_3; OH; C_2H_5; C_2H_5)

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Öl. Kp: 250—252° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 273). — Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid entsteht 2-Oxy-3-methyl-4.5-diäthyl-acetophenon.

32. ***4-Oxy-1-methyl-3.5-diäthyl-benzol, 4-Methyl-2.6-diäthyl-phenol, 2.6-Diäthyl-p-kresol*** $C_{11}H_{16}O$, Formel I. *B.* Aus 2-Oxy-5-methyl-3-äthyl-acetophenon durch Reduktion nach CLEMMENSEN (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 267). — Nadeln (aus Petroläther). F: 48—48,5°. Kp: 229—230°. Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

Acetat $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Blaßgelbes Öl. Kp: 242—243° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 268). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid 6-Oxy-3-methyl-4.5-diäthyl-acetophenon.

33. ***4-Oxy-1.2.3-trimethyl-5-äthyl-benzol, 2.3.4-Trimethyl-6-äthyl-phenol*** $C_{11}H_{16}O$, Formel II. *B.* Aus 2.3.4-Trimethyl-6-acetyl-phenol durch Kochen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 190). — Nadeln. F: 47—49°. Kp: 250—252°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in organischen Mitteln und Natronlauge, schwer in heißem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. — Das Phenylurethan schmilzt bei 136—138°.

34. ***4-Oxy-1.2.5-trimethyl-3-äthyl-benzol, 2.4.5-Trimethyl-6-äthyl-phenol, 6-Äthyl-pseudocumenol*** $C_{11}H_{16}O$, Formel III. *B.* Aus 6-Acetyl-pseudocumenol durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 189). — F: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Benzin, leicht in Alkalilaugen. Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

I. (CH_3; C_2H_5; C_2H_5; OH) II. (CH_3; CH_3; CH_3; C_2H_5; OH) III. (CH_3; CH_3; CH_3; C_2H_5; OH) IV. (CH_3; HO; CH_3; CH_3; CH_3; CH_3) V. (CH_2Br; HO; CH_3; CH_2Br; CH_3; CH_3)

35. ***6-Oxy-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol, Pentamethylphenol*** $C_{11}H_{16}O$, Formel IV.

$1^1.5^1$-Dibrom-6-oxy-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol, 3.4.5-Trimethyl-2.6-bis-brommethyl-phenol $C_{11}H_{14}OBr_2$, Formel V. *B.* Beim Leiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von 3.4.5-Trimethyl-2.6-bis-oxymethyl-phenol in Eisessig (v. AUWERS, SAURWEIN, *B.* **55**, 2387). — Nadeln (aus Petroläther). F: 164—165°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Alkalilauge. — Liefert beim Kochen mit Essigsäure oder beim Behandeln mit Zink und konz. Salzsäure in Äther 3.4.5-Trimethyl-2.6-bis-oxymethyl-phenol zurück.

36. ***6.6-Dimethyl-2-acetylenyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2), Äthinylnopinol*** $C_{11}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Nopinon durch Einw. von Natriumamid in Äther und Sättigung der Lösung mit Acetylen (BARBE, *Bl. Inst. Pin* **1929**, 248; *C.* **1929** II, 2775). — Schwach viscose Flüssigkeit. Krystallisiert beim Abkühlen in Eis. Kp_{18}: 105—108°. D^{18}: 0,995. n_D^{18}: 1,494.

(Formel: C⋮CH; H_2C—C(OH)·CH; H_2C; H_2C——CH—$C(CH_3)_2$)

7. **Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{18}O$.**

1. ***4-Oxy-1-n-hexyl-benzol, 4-n-Hexyl-phenol, 1-[4-Oxy-phenyl]-hexan*** $C_{12}H_{18}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-1-n-hexyl-benzol, 4-n-Hexyl-anisol $C_{13}H_{20}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4-Methoxy-caprophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (SKRAUP, NIETEN, *B.* **57**, 1302). — Kp_{15}: 152—153°. — Beim Erhitzen im Rohr auf 280—310° entsteht 4-Pentyl-anisol. Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 4-Methoxy-1-n-hexyl-benzol-sulfonsäure-(3?).

2. ***[γ-Oxy-n-hexyl]-benzol, Propyl-β-phenäthyl-carbinol, 3-Oxy-1-phenyl-n-hexan, 1-Phenyl-hexanol-(3)*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$.

a) ***Rechtsdrehendes Propyl-β-phenäthyl-carbinol*** $C_{12}H_{18}O$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form über den sauren Phthalsäureester und dessen Brucinsalz; man destilliert das saure Phthalat in Gegenwart von Natronlauge mit Wasserdampf (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1097). — Nadeln. F: 34°. Kp_{16}: 146°. Flüchtig mit Wasserdampf. $[\alpha]_D$: +14,9° (Benzol; c = 5), +17,3° (Alkohol; c = 5), +21,9° (Schwefelkohlenstoff; c = 5) (H., K., *Soc.* **127**, 1099).

Propionat $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von rechtsdrehendem Propyl-β-phenäthyl-carbinol mit Propionsäureanhydrid auf 100° (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1098, 1100). — Kp_{18}: 163°. D_4^t zwischen 14,5° (0,9674) und 140° (0,8688): H., K. n_D^{20}: 1,4848; Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4808) und 435,8 mμ (1,5000) bei 20°: H., K., *Soc.* **127**, 1104. $[\alpha]_D^{20}$: —38,7° (unverd.); $[\alpha]_D^{140}$: —31,3° (unverd.). Rotationsdispersion der unverd. Substanz bei verschiedenen Temperaturen: H., K.

b) ***Linksdrehendes Propyl-β-phenäthyl-carbinol*** $C_{12}H_{18}O$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form über den sauren Phthalsäureester und dessen Brucinsalz; man destilliert das saure Phthalat in Gegenwart von Natronlauge mit Wasserdampf (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1097, 1100). — Nadeln. F: 34°. Kp_{16}: 146°. Flüchtig mit Wasserdampf. D_4^t zwischen 17° (0,9588) und 140° (0,8590): H., K., *Soc.* **127**, 1099, 1101. n_D^{20}: 1,5085; Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,5041) und 435,8 mμ (1,5258) bei 20°: H., K. $[\alpha]_D^{20}$: —12,5°; $[\alpha]_D^{140}$: —12,6° (unverd.). Rotationsdispersion der unverd. Substanz bei verschiedenen Temperaturen: H., K.

Formiat $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von linksdrehendem Propyl-β-phenäthyl-carbinol mit überschüssiger Ameisensäure auf 100° (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1100). — Kp_{18}: 147°. D_4^t zwischen 20° (0,9872) und 140° (0,8959): H., K. n_D^{20}: 1,4925; Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4884) und 404,6 mμ (1,5148): bei 20°: H., K., *Soc.* **127**, 1104. $[\alpha]_D^{20}$: +45,9°; $[\alpha]_D^{140}$: +38,7° (unverd.). Rotationsdispersion der unverd. Substanz bei verschiedenen Temperaturen: H., K.

Acetat $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von linksdrehendem Propyl-β-phenäthyl-carbinol mit Essigsäureanhydrid auf 100° (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1100). — Kp_{20}: 154°. D_4^t zwischen 10° (0,9803) und 140° (0,8750): H., K. n_D^{20}: 1,4863; Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4824) und 404,6 mμ (1,5079) bei 20°: H., K., *Soc.* **127**, 1104. $[\alpha]_D^{20}$: +36,6°; $[\alpha]_D^{140}$: +29,8° (unverd.). Rotationsdispersion der unverd. Substanz bei verschiedenen Temperaturen: H., K.

c) ***Inaktives Propyl-β-phenäthyl-carbinol*** $C_{12}H_{18}O$. *B.* Durch Reduktion von Propyl-β-phenäthyl-keton mit Natrium und feuchtem Äther (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1097). — Das saure Phthalat schmilzt bei 108°.

3. ***[ζ-Oxy-n-hexyl]-benzol, ζ-Phenyl-n-hexylalkohol, 6-Oxy-1-phenyl-hexan, 1-Phenyl-hexanol-(6)*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_6\cdot OH$ (E I 271). *B.* Bei aufeinanderfolgender Umsetzung von Trimethylenchlorhydrin mit Äthylmagnesiumbromid und γ-Phenyl-propylmagnesiumbromid in Äther (CONANT, KIRNER, *Am. Soc.* **46**, 243). — Kp_3: 140—141°.

4. ***[α-Oxy-isohexyl]-benzol, Isoamylphenylcarbinol, 5-Oxy-2-methyl-5-phenyl-pentan, 2-Methyl-5-phenyl-pentanol-(5)*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 551). Kp_8: 132° (REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* **4**, 244). — Liefert beim Sättigen mit Chlorwasserstoff bei 0° und nachfolgenden Erhitzen mit Pyridin auf 125° β-Isobutyl-styrol.

5. ***[3-Oxy-hexyl-(3)]-benzol, Äthyl-propyl-phenyl-carbinol, 3-Oxy-3-phenyl-hexan, 3-Phenyl-hexanol-(3)*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Propylphenylketon in Äther (YÉRAMIAN,

C. r. **173**, 363). — Kp_{25}: 132°. — Spaltet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Wasser ab. Beim Leiten des Dampfes über auf Rotglut erhitzte Infusorienerde entsteht ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen $C_{12}H_{16}$, das als Hauptbestandteil 3-Phenyl-hexen-(3) enthält.

6. ***Methyl-[β-phenyl-isobutyl]-carbinol, 4-Oxy-2-methyl-2-phenyl-pentan, 2-Methyl-2-phenyl-pentanol-(4)*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Methyl-[β-phenyl-isobutyl]-keton mit Natrium und Alkohol (Hoffman, *Am. Soc.* **51**, 2545). — Kp_{17}: 132—133°. D_{25}^{25}: 0,960. Löslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Zinkchlorid 4-Methyl-4-phenyl-penten-(2)(?).

7. ***Methyl-sek.-butyl-phenyl-carbinol, 2-Oxy-3-methyl-2-phenyl-pentan, 3-Methyl-2-phenyl-pentanol-(2)*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus ω-Methyl-ω-äthyl-acetophenon und Methylmagnesiumjodid in Äther (Apolit, *A. ch.* [10] **2**, 88). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{20}: 129—130°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen in Gegenwart von Infusorienerde auf 180° 3-Methyl-2-phenyl-penten-(2) (A., *A. ch.* [10] **2**, 103).

8. ***5-Oxy-2-methyl-4-phenyl-pentan, 2-Methyl-4-phenyl-pentanol-(5)*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyl-phenyl-acetamid bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (Ramart, Amagat, *A. ch.* [10] **8**, 288). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{14}: 138—139°. — Phenylurethan. F: 78°.

9. ***[α.α-Dimethyl-propyl]-phenyl-carbinol, 1-Oxy-2.2-dimethyl-1-phenyl-butan, 2.2-Dimethyl-1-phenyl-butanol-(1)*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von ω.ω-Dimethyl-ω-äthyl-acetophenon mit Natrium und Alkohol (Apolit, *C. r.* **172**, 1494; *A. ch.* [10] **2**, 98). — Kp_{26}: 137—139°. — Liefert beim Überleiten der Dämpfe über Infusorienerde bei beginnender Rotglut 2-Methyl-3-phenyl-penten-(2) und 3-Methyl-2-phenyl-penten-(2).

10. ***Äthyl-isopropyl-phenyl-carbinol, 3-Oxy-2-methyl-3-phenyl-pentan, 2-Methyl-3-phenyl-pentanol-(3)*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot CH(CH_3)_2$ (H 552). Zur Bildung aus Isobutyrophenon und Äthylmagnesiumbromid vgl. Apolit, *A. ch.* [10] **2**, 89. — Kp_{18}: 120—122°. Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei mehrmaliger Destillation unter gewöhnlichem Druck bei Gegenwart von Infusorienerde 2-Methyl-3-phenyl-penten-(2) (A., *A. ch.* [10] **2**, 102).

11. ***1-Oxy-2-äthyl-2-phenyl-butan, β-Äthyl-β-phenyl-butylalkohol, 2-Äthyl-2-phenyl-butanol-(1)*** $C_{12}H_{18}O = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von α-Äthyl-α-phenyl-butyramid mit Natrium und Alkohol, neben geringen Mengen β-Äthyl-β-phenyl-butylamin (Blondeau, *C. r.* **174**, 1426; *A. ch.* [10] **2**, 20). — Viscose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp: 260—261°; Kp_{13}: 136—137° (Bl.). — Liefert beim Überleiten der Dämpfe über Infusorienerde bei beginnender Rotglut 2-Äthyl-1-phenyl-buten-(1) und wenig 1-Äthyl-1-phenyl-buten-(1)(?) (Ramart, Blondeau, *C. r.* **176**, 1322; Bl., *A. ch.* [10] **2**, 29). — Das Phenylurethan schmilzt bei 70° (Bl.).

12. ***1-[β-Oxy-äthyl]-4-tert.-butyl-benzol, β-[4-tert.-Butyl-phenyl]-äthylalkohol, 4-tert.-Butyl-β-phenäthylalkohol*** $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Magnesiumbromid-[β-chlor-äthylat] (E II **1**, 335) auf 4-tert.-Butyl-phenylmagnesiumbromid in Äther (Tschitschibabin, Jelgasin, Lengold, *Bl.* [4] **43**, 241; Ж. **60**, 352). — Dicke Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Kp_{13}: 141—143°. D_4^{11}: 0,9782; D_4^{20}: 0,9749. n_D^{17}: 1,5209.

13. ***2-Oxy-1.3-dipropyl-benzol, 2.6-Dipropyl-phenol*** $C_{12}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel (E I 272). Extrahierbarkeit von 2.6-Dipropyl-phenol aus alkal. Lösungen durch Äther: Vavon, Zaharia, *C. r.* **187**, 347.

$CH_2\cdot C_2H_5$
·OH
$\cdot CH_2\cdot C_2H_5$

14. ***1-Methyl-4-[ε-oxy-pentyl]-benzol, ε-p-Tolyl-n-amylalkohol, 5-Oxy-1-p-tolyl-pentan, 1-p-Tolyl-pentanol-(5)*** $C_{12}H_{18}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot [CH_2]_5\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von ε-p-Tolyl-pentylchlorid mit Eisessig und Kaliumacetat und Verseifen des erhaltenen Acetats mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (v. Braun, Kühn, *B.* **60**, 2564). — Schwach nach Citronen riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 158—159°.

Acetat $C_{14}H_{20}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot [CH_2]_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Erfrischend riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 154—156° (v. Braun, Kühn, *B.* **60**, 2564).

15. ***1-[γ-Oxy-propyl]-4-isopropyl-benzol, γ-[4-Isopropyl-phenyl]-propylalkohol, 4-Isopropyl-hydrozimtalkohol*** $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Isopropyl-zimtsäureäthylester mit Natrium und Alkohol auf 120° (Ruzicka, Stoll, *Helv.* **5**, 934). — Öl. Kp_{12}: 149°.

16. ***6-Oxy-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol, 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-phenol*** $C_{12}H_{18}O$, Formel I.

3.5.3′-Trinitro-2.4.4′-trimethyl-6-tert.-butyl-diphenylsulfon $C_{19}H_{21}O_8N_3S$, Formel II. *B.* Durch Umsetzung von 1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-benzol mit p-Toluolsulfochlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad und Nitrierung des entstandenen, nicht näher beschriebenen Sulfons mit konz. Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (25% SO_3-Gehalt), zuletzt auf dem Wasserbad (NOELTING, *Chim. et Ind.* **6**, 731, 732; *C.* **1922** II, 750). — F: 170°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig. Geruchlos.

17. ***1-Methyl-2[β-oxy-äthyl]-4-isopropyl-benzol, 2-[β-Oxy-äthyl]-p-cymol, 2-Methyl-5-isopropyl-β-phenäthylalkohol, β-Carvacryl-äthylalkohol*** $C_{12}H_{18}O$, Formel III. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-5-isopropyl-phenylessigsäureäthylester mit Natrium und Alkohol auf ca. 130° (RUZICKA, SEIDEL, *Helv.* **5**, 372). — Dickflüssiges, schwach riechendes Öl. Kp_{12}: 145—150°.

I. $HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CH_3)\cdot C(CH_3)_3$ — II. O_2N, CH_3, $CH_3\cdot C_6H\cdot SO_2\cdot C_6H_3\cdot CH_3$, NO_2, O_2N, $C(CH_3)_3$ — III. CH_3, $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$, $CH(CH_3)_2$ — IV. C_2H_5, $\cdot OH$, $C_2H_5\cdot$, $\cdot C_2H_5$

18. ***2-Oxy-1.3.5-triäthyl-benzol, 2.4.6-Triäthyl-phenol*** $C_{12}H_{18}O$, Formel IV. *B.* Aus 2-Oxy-3.5-diäthyl-acetophenon durch Reduktion nach CLEMMENSEN (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 275). — Öl. Kp: 244—246°. Ziemlich leicht löslich in Alkalilaugen.

Acetat $C_{14}H_{20}O_2 = (C_2H_5)_3C_6H_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Öl. Kp: 260—262° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 275). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid 2-Oxy-3.4.5-triäthyl-acetophenon.

19. ***1.2.4-Trimethyl-5-[β-oxy-propyl]-benzol, β-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-isopropylalkohol*** $C_{12}H_{18}O$, Formel V. *B.* Durch Reduktion von 2.4.5-Trimethyl-phenylaceton mit Natrium und Alkohol (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 305; *C.* **1929** I, 872). — Prismen (aus Alkohol). F: 74—75°. Kp_{14-16}: 140—142°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 115,5—116,5°.

20. ***4-Oxy-1.2-dimethyl-3.5-diäthyl-benzol, 3.4-Dimethyl-2.6-diäthyl-phenol*** $C_{12}H_{18}O$, Formel VI. *B.* Aus 2-Oxy-4.5-dimethyl-3-äthyl-acetophenon oder aus 6-Oxy-2.3-dimethyl-5-äthyl-acetophenon durch Reduktion nach CLEMMENSEN (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 261, 263). — Nadeln (aus Petroläther). F: 47—48°. Kp: 246—248°. Löslich in Alkalien. Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

21. ***6-Oxy-1.2-dimethyl-3.5-diäthyl-benzol, 2.3-Dimethyl-4.6-diäthyl-phenol*** $C_{12}H_{18}O$, Formel VII. *B.* Durch Verseifung des Methyläthers (s. u.) mit Bromwasserstoff und Eisessig (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 263). — Öl. Kp: 244—246°. Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

V. CH_3, $\cdot CH_3$, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot$, CH_3 — VI. CH_3, $\cdot CH_3$, $C_2H_5\cdot$, $\cdot C_2H_5$, OH — VII. CH_3, $HO\cdot$, $\cdot CH_3$, $C_2H_5\cdot$, $\cdot C_2H_5$ — VIII. CH_3, $\cdot C_2H_5$, $C_2H_5\cdot$, $\cdot CH_3$, OH

6-Methoxy-1.2-dimethyl-3.5-diäthyl-benzol, 2.3-Dimethyl-4.6-diäthyl-anisol $C_{13}H_{20}O = (C_2H_5)_2C_6H(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-2.3-dimethyl-5-äthyl-acetophenon durch Reduktion nach CLEMMENSEN (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 262). — Öl. Kp: 234—236°.

22. ***4-Oxy-1.3-dimethyl-2.5-diäthyl-benzol, 2.4-Dimethyl-3.6-diäthyl-phenol*** $C_{12}H_{18}O$, Formel VIII. *B.* Aus 3-Oxy-2.6-dimethyl-4-äthyl-acetophenon oder aus 2-Oxy-3.5-dimethyl-4-äthyl-acetophenon durch Reduktion nach CLEMMENSEN (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 259, 264). — Nadeln (aus Petroläther). F: 59,5—60,5°. Kp: 250—252°. Löslich in Alkalien. Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

23. ***3-Oxy-1.5-dimethyl-2.4-diäthyl-benzol, 3.5-Dimethyl-2.6-diäthyl-phenol, 2.6-Diäthyl-symm.-m-xylenol*** $C_{12}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel.

3-Methoxy-1.5-dimethyl-2.4-diäthyl-benzol, 3.5-Dimethyl-2.6-diäthyl-anisol, 2.6-Diäthyl-symm.-m-xylenol-methyläther $C_{13}H_{20}O = (C_2H_5)_2C_6H(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$ (E I 272). $D_4^{14,4}$: 0,9507 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). $n_\alpha^{14,4}$: 1,5103; $n_D^{14,4}$: 1,5152; $n_\beta^{14,4}$: 1,5255; $n_\gamma^{14,4}$: 1,5349.

24. ***1.7.7-Trimethyl-2-acetylenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2-Äthinyl-borneol*** $C_{12}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus d-Campher durch Einw. von Natriumamid in Äther und Sättigen der Lösung mit Acetylen (BARBE, *Bl. Inst. Pin* **1929**, 247; *C.* **1929** II, 2774). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205°. $[\alpha]_D$: +22,4° (50%iger Alkohol).

8. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{20}O$.

1. ***4-Oxy-1-n-heptyl-benzol, 4-n-Heptyl-phenol, 1-[4-Oxy-phenyl]-heptan*** $C_{13}H_{20}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-1-n-heptyl-benzol, 4-n-Heptyl-anisol $C_{14}H_{22}O = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von n-Hexyl-[4-methoxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (SKRAUP, NIETEN, *B.* **57**, 1302). — Kp_{17}: 160—162°. — Liefert mit konz. Schwefelsäure 4-Methoxy-1-n-heptyl-benzol-sulfonsäure-(3?) (Schmelzpunkt des Amids 108°). Beim Erhitzen im Rohr auf 310—320° erhält man Anisol und brennbare Gase.

2. ***[α-Oxy-n-heptyl]-benzol, n-Hexyl-phenyl-carbinol, 1-Oxy-1-phenyl-heptan, 1-Phenyl-heptanol-(1)*** $C_{13}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ (E I 272). Zur Bildung aus Phenylmagnesiumbromid und Önanthol vgl. EISENLOHR, SCHULZ, *B.* **57**, 1815. — Kp_{18}: 153—155°.

3. ***[η-Oxy-n-heptyl]-benzol, η-Phenyl-n-heptylalkohol, 7-Oxy-1-phenyl-heptan, 1-Phenyl-heptanol-(7)*** $C_{13}H_{20}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_7\cdot OH$ (E I 272). *B.* Bei aufeinanderfolgender Umsetzung von Trimethylenchlorhydrin mit Äthylmagnesiumbromid und δ-Phenyl-butylmagnesiumbromid in Äther (CONANT, KIRNER, *Am. Soc.* **46**, 243). — Kp_7: 142—145°.

4. ***1-Oxy-2-methyl-1-phenyl-hexan, 2-Methyl-1-phenyl-hexanol-(1)*** $C_{13}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Hexyl-(2)-magnesiumchlorid mit Benzaldehyd in Äther (REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* **4**, 244). — Flüssig. Kp_{13}: 144—145°. D^{17}: 0,9574. n_D: 1,5031. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit Schwefelsäure (D: 1,5) β-Methyl-β-butyl-styrol.

5. ***[3-Oxy-heptyl-(3)]-benzol, Äthyl-butyl-phenyl-carbinol, 3-Oxy-3-phenyl-heptan, 3-Phenyl-heptanol-(3)*** $C_{13}H_{20}O = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butylmagnesiumchlorid und Äthylphenylketon (DOBRJANSKI, ALIEW, *Neft. Chozjajstvo* **9** [1925], 232). — Kp_{14}: 161—162°. D^{20}: 0,9550. n_D^{20}: 1,5082. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoff im Rohr auf 175° 3-Phenyl-heptan.

6. ***β.β-Dimethyl-α-phenyl-n-amylalkohol, 1-Oxy-2.2-dimethyl-1-phenyl-pentan, 2.2-Dimethyl-1-phenyl-pentanol-(1)*** $C_{13}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (E I 273). Vgl. dazu HALLER, BAUER, RAMART, *A. ch.* [10] **2**, 275.

7. ***[4-Oxy-heptyl-(4)]-benzol, Dipropylphenylcarbinol, 4-Oxy-4-phenyl-heptan, 4-Phenyl-heptanol-(4)*** $C_{13}H_{20}O = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot OH$ (E I 273). *B.* Aus Butyroncyanhydrin und 2 Mol Phenylmagnesiumbromid (GEURDEN, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 709; *C.* **1926** I, 3147). Durch Umsetzung von Propylmagnesiumbromid mit Benzoylchlorid in Äther (GILMAN, FOTHERGILL, PARKER, *R.* **48**, 750). — Kp_{20}: 130° (GEU.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 175° 4-Phenyl-heptan (DOBRJANSKI, ALIEW, *Neft. Chozjajstvo* **9** [1925], 232).

8. ***Diisopropyl-phenyl-carbinol, 3-Oxy-2.4-dimethyl-3-phenyl-pentan, 2.4-Dimethyl-3-phenyl-pentanol-(3)*** $C_{13}H_{20}O = C_6H_5\cdot C[CH(CH_3)_2]_2\cdot OH$ (E I 273). Zur Bildung aus Diisopropylketon und Phenylmagnesiumbromid vgl. STAS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 382; *C.* **1927** I, 715. — Kresolartig riechende zähe Flüssigkeit. Kp_{11}: 118—119°. D_4^{20}: 0,9755. n_D^{20}: 1,5239. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

9. ***1.4-Dimethyl-2-[ε-oxy-pentyl]-benzol, ε-[2.5-Dimethyl-phenyl]-n-amylalkohol, 1-[2.5-Dimethyl-phenyl]-pentanol-(5)*** $C_{13}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von ε-[2.5-Dimethyl-phenyl]-n-amylchlorid mit Eisessig und Kaliumacetat und Verseifen des entstandenen Acetats (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2565). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 153—155°.

CH₃ / ·[CH₂]₅·OH / CH₃

Acetat $C_{15}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot[CH_2]_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 162—164 (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2565).

10. ***5-Oxy-1-methyl-2-propyl-4-isopropyl-benzol, 5-Methyl-4-propyl-2-isopropyl-phenol, 4-Propyl-thymol*** $C_{13}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Propionyl-thymol mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure (ROSENMUND, SCHULZ, *Ar.* **1927**, 313). — Kp_{14}: 146°. Löslich in Alkalilauge.

CH₃ / ·CH₂·C₂H₅ / HO· / CH(CH₃)₂

Methyläther $C_{14}H_{22}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Propyl-thymol beim Erwärmen mit Dimethylsulfat und 15%iger Kalilauge auf 60° (ROSENMUND, SCHULZ, *Ar.* **1927**, 313). — Kp_{15}: 138°.

11. ***6-Oxy-1-methyl-3-propyl-4-isopropyl-benzol, 2-Methyl-4-propyl-5-isopropyl-phenol, 4-Propyl-carvacrol*** $C_{13}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Propionyl-carvacrol durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und siedender Salzsäure (ROSENMUND, CHIENCHI WHA, *Ar.* **1928**, 408). — Öl, das sich an der Luft allmählich gelbrot färbt. $Kp_{14,5}$: 150°.

CH₃ / HO· / ·CH₂·C₂H₅ / CH(CH₃)₂

12. ***1-Methyl-3-[β-oxy-propenyl]-4-isopropyliden-cyclohexen-(1)*** $C_{13}H_{20}O$, Formel I.

Acetat, Pseudojononacetat $C_{15}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C{:}C_6H_6(CH_3)\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Pseudojonon (E II **1**, 814) und Acetanhydrid bei ca. —10° in Gegenwart von Eisenchlorid (KNOEVENAGEL, OELBERMANN, *J. pr.* [2] **102**, 311). — Öl. Kp_{15}: 145—146°. Dichten und Molekularrefraktionen verschiedener Fraktionen: KN., OE., *J. pr.* [2] **102**, 327, 328. — Liefert beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Isopseudojonon (Formel II; Syst. Nr. 620).

I. CH₃ / H₂C–C=CH / H₂C–C–CH·CH:C(OH)·CH₃ / C(CH₃)₂
II. CH₃ / H₂C–C=CH / H₂C–C–CH·CH₂·CO·CH₃ / C(CH₃)₂
III. CH₃ / ·CH₂·C(CH₃)₂·OH / CH₃· / CH₃

13. ***1.2.4-Trimethyl-5-[β-oxy-isobutyl]-benzol, Dimethyl-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-carbinol, [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-tert.-butylalkohol*** $C_{13}H_{20}O$, Formel III. *B.* Beim Behandeln von 2.4.5-Trimethyl-phenylaceton oder von 2.4.5-Trimethyl-phenylessigsäureäthylester mit Methylmagnesiumjodid in Äther (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 311, 313; *C.* **1929** I, 872). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 46—47°.

14. ***4-Oxy-1-methyl-2.3.5-triäthyl-benzol, 4-Methyl-2.3.6-triäthyl-phenol*** $C_{13}H_{20}O$, Formel IV. *B.* Durch Reduktion von 6-Oxy-3-methyl-4.5-diäthyl-acetophenon nach CLEMMENSEN (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 268). — Blaßgelbes Öl. Kp: 242° bis 244°. Schwer löslich in wäßr. Natronlauge. Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

IV. CH₃ / ·C₂H₅ / C₂H₅· / ·C₂H₅ / OH
V. CH₃ / HO· / ·C₂H₅ / C₂H₅· / ·C₂H₅
VI. CH₃ / C₂H₅· / ·C₂H₅ / ·OH / C₂H₅

15. ***6-Oxy-1-methyl-2.3.5-triäthyl-benzol, 2-Methyl-3.4.6-triäthyl-phenol*** $C_{13}H_{20}O$, Formel V. *B.* Durch Reduktion von 2-Oxy-3-methyl-4.5-diäthyl-acetophenon nach CLEMMENSEN (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 273). — Nadeln (aus Petroläther). F: 28—29°. Kp: 252°.

16. ***3-Oxy-1-methyl-2.4.6-triäthyl-benzol, 3-Methyl-2.4.6-triäthyl-phenol*** $C_{13}H_{20}O$, Formel VI. *B.* Aus dem entsprechenden Methyläther durch Verseifen mit Aluminiumchlorid (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 271). — Öl. Kp: 256—258°. Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. — Natriumsalz. Schwer löslich.

3-Methyl-2.4.6-triäthyl-anisol $C_{14}H_{22}O = (C_2H_5)_3C_6H(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 6-Methoxy-2-methyl-3.5-diäthyl-acetophenon nach CLEMMENSEN (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 271). — Öl. Kp: 252—254°.

9. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{22}O$.

1. ***[β-Oxy-n-octyl]-benzol, n-Hexyl-benzyl-carbinol, 2-Oxy-1-phenyl-octan, 1-Phenyl-octanol-(2)*** $C_{14}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von n-Hexylmagnesiumchlorid auf Phenylacetaldehyd (REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* **4**, 245). Aus Önanthol und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (EISENLOHR, SCHULZ, *B.* **57**, 1815). — Ölige Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch. Kp_{15}: 162—166° (EI., SCH.); Kp_{13}: 163—165° (R., v. WI., WAE.). D^{17}: 0,9348; n_D: 1,5015 (R., v. W., WAE.). — Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure entsteht n-Hexyl-benzyl-keton (EI., SCH.). Liefert bei kurzem Erwärmen mit Schwefelsäure (D: 1,5) β-n-Hexyl-styrol (R., v. WI., WAE.).

2. ***Dipropyl-benzyl-carbinol, 4-Oxy-4-benzyl-heptan, 4-Benzyl-heptanol-(4)*** $C_{14}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot OH$ (E I 273). *B.* Aus Butyroncyanhydrin und 2 Mol Benzylmagnesiumchlorid (GEURDEN, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 710; *C.* **1926** I, 3147). — Kp_{18}: 144°.

3. ***2-[α-Oxy-n-heptyl]-toluol, n-Hexyl-o-tolyl-carbinol, 1-Oxy-1-o-tolyl-heptan, 1-o-Tolyl-heptanol-(1)*** $C_{14}H_{22}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthol und o-Tolylmagnesiumjodid (EISENLOHR, SCHULZ, *B.* **57**, 1819). — Kp_{17}: 169—170°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure n-Hexyl-o-tolyl-keton.

4. ***3-[α-Oxy-n-heptyl]-toluol, n-Hexyl-m-tolyl-carbinol, 1-Oxy-1-m-tolyl-heptan, 1-m-Tolyl-heptanol-(1)*** $C_{14}H_{22}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthol und m-Tolylmagnesiumbromid (EISENLOHR, SCHULZ, *B.* **57**, 1820). — Kp_{12}: 165—170°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure n-Hexyl-m-tolyl-keton.

5. ***4-[α-Oxy-n-heptyl]-toluol, n-Hexyl-p-tolyl-carbinol, 1-Oxy-1-p-tolyl-heptan, 1-p-Tolyl-heptanol-(1)*** $C_{14}H_{22}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthol und p-Tolylmagnesiumbromid (EISENLOHR, SCHULZ, *B.* **57**, 1820). — F: 121°. Kp_{17}: 172°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure n-Hexyl-p-tolyl-keton.

6. ***4-Oxy-1.3-dimethyl-5-[β-methyl-pentyl]-benzol, 2-Methyl-1-[2-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-pentan, 2.4-Dimethyl-6-[β-methyl-pentyl]-phenol*** $C_{14}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-1-[2-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-pentadien-(1.3) durch Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 93). — Öl. $Kp_{16,5}$: 144—146°. Schwer löslich in konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge.

CH_3
$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot$ [Ring] $\cdot CH_3$
OH

7. ***6-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-3-butyl-benzol, 2-Methyl-5-isopropyl-4-butyl-phenol, 4-Butyl-carvacrol*** $C_{14}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Butyryl-carvacrol durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (ROSENMUND, CHIENCHI WHA, *Ar.* **1928**, 408). — Öl, das sich an der Luft allmählich gelbrot färbt. Kp_{12}: 158°.

CH_3
$HO\cdot$ [Ring] $\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$
$CH(CH_3)_2$

10. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{24}O$.

1. ***4-Oxy-1-n-nonyl-benzol, 4-n-Nonyl-phenol, 1-[4-Oxy-phenyl]-nonan*** $C_{15}H_{24}O = CH_3\cdot [CH_2]_8\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Methyläthers mit konz. Jodwasserstoffsäure (ADAM, BERRY, TURNER, *Pr. roy. Soc.* [A] **117**, 539, 540; *C.* **1928** I, 1272). — F: 39—40° (A., B., T.). — Ausbreitung auf Wasser und Struktur monomolekularer Schichten: A., B., T.; A., JESSOP, *Pr. roy. Soc.* [A] **120**, 476; *C.* **1929** I, 189; Einfluß von Cholesterin auf die Ausbreitung auf Wasser: A., J.

Methyläther, 4-n-Nonyl-anisol $C_{16}H_{26}O = CH_3\cdot [CH_2]_8\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Octyl-[4-methoxy-phenyl]-keton durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (SKRAUP, NIETEN, *B.* **57**, 1303; ADAM, BERRY, TURNER, *Pr. roy. Soc.* [A] **117**, 539, 540). — Kp_{18}: 178—180° (SK., N.).

2. ***Methyl-isohexyl-benzyl-carbinol, 2-Oxy-2.6-dimethyl-1-phenyl-heptan, 2.6-Dimethyl-1-phenyl-heptanol-(2)*** $C_{15}H_{24}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch katalytische Hydrierung von 2.6-Dimethyl-1-phenyl-hepten-(5)-ol-(2) (ESCOURROU, *Bl.* [4] **43**, 1111; vgl. GRIGNARD, E., *C. r.* **177**, 96). — Kp_{12}: 155—156°; D^{18}: 0,9420; n_D^{18}: 1,5039 (E.).

3. ***[5-Oxy-nonyl-(5)]-benzol, Dibutylphenylcarbinol, 5-Oxy-5-phenyl-nonan, 5-Phenyl-nonanol-(5)*** $C_{15}H_{24}O = C_6H_5\cdot C(OH)(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Benzoesäureäthylester oder Dibenzoylperoxyd mit Butylmagnesiumbromid (GILMAN, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2818). — Dickes Öl. Kp_7: 125—126° (unkorr.). D_4^{20}: 0,9319. n_D^{20}: 1,4824.

4. ***5-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-2-isoamyl-benzol, 5-Methyl-2-isopropyl-4-isoamyl-phenol, 4-Isoamyl-thymol*** $C_{15}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Isovaleryl-thymol mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure (ROSENMUND, SCHULZ, *Ar.* **1927**, 313). — Zähflüssig. Kp_{15}: 170°. Löslich in Alkalien, unlöslich in Wasser.

CH3
·CH2·CH2·CH(CH3)2
HO·
CH(CH3)2

5. ***Sesquiterpenalkohol*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23}\cdot OH$ ***aus Manilakopal.*** Das Mol.-Gew. wurde in Campher nach RAST bestimmt (RUZICKA, STEIGER, SCHINZ, *Helv.* **9**, 971). — *V.* Im Manilakopal (R., ST., SCH., *Helv.* **9**, 970). Isolierung erfolgt durch Erhitzen der bei 100—160° unter 1 mm Druck siedenden neutralen Anteile des Manilakopals mit Phthalsäureanhydrid in Benzol und nachfolgende Verseifung (R., ST., SCH.). — $Kp_{0,3}$: 120—130°.

6. ***Sesquiterpenalkohole*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23}\cdot OH$ ***aus Abies Pindrow.*** Aus dem äther. Öl der Blätter von Abies Pindrow Spach. isolierte SIMONSEN (*Indian Forest Rec.* **8**, 372; *C.* **1924** II, 1640) einen rechtsdrehenden Sesquiterpenalkohol (Kp_{50}: 180—190°; D_{30}^{30}: 0,9259; n_D^{30}: 1,4915; $[\alpha]_D^{30}$: +8,1°) und einen linksdrehenden Sesquiterpenalkohol (Kp_{50}: 155—160°; D_{30}^{30}: 0,9076; n_D^{30}: 1,4807; $[\alpha]_D^{30}$: —7,7°).

7. ***Juniperol*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23}\cdot OH$. *V.* Im äther. Öl der Rinde des Wacholders (Juniperus communis L.) (MATTSSON, *Bidr. Känn. Finl. Nat. Folk* **72** [1913], Nr. 1, S. 10; *Ber. Schimmel* **1924**, 89). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin(?) (RAMSAY, *Z. Kr.* **46** [1909], 281; vgl. P. GROTH, Chemische Krystallographie, 3. Teil [Leipzig 1910], S. 765). F: 107° (R.), 106,8—107,2° (korr.) (M.). Kp: 286—288° (unter teilweiser Wasserabspaltung) (M.). Sublimierbar (M.). D_{20}^{20}: 1,0460; n_D: 1,519; $[\alpha]_D^{20}$: +17,8° (Alkohol), +18,4° (Chloroform) (M.). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (M.), unlöslich in Wasser (R.). — Spaltet bei 3—4-stdg. Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure Wasser ab unter Bildung von Juniperen (E II 5, 402) (M.).

8. ***Cedrenol*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23}\cdot OH$ (vgl. E I 274). — Festes Cedrenol (zur Nomenklatur vgl. BLUMANN, SCHULZ, *B.* **64** [1931], 1540 Anm. 3 (bildet sich in geringer Ausbeute bei 72-stdg. Einleiten von feuchtem Sauerstoff in Cedren in Gegenwart von Kobaltsiccativ bei 30—35° (BLUMANN, HELLRIEGEL, SCHULZ, *B.* **62**, 1698). — Krystalle (aus Petroläther). F: 103,5—104°. Kp_{12}: 160°. $[\alpha]_D^{15}$: —217,5° (Alkohol; p = 6). — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat Cedrenen (E II 5, 402) und nur sehr wenig Acetat. Bei der Oxydation mit Chromessigsäure entsteht Cedrenon.

9. ***Sesquiterpenalkohol*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23}\cdot OH$ ***aus Thujopsis dolabrata.*** *V.* Im äther. Öl von Thujopsis dolabrata Sieb. et Zucc. (UCHIDA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 121 B; *C.* **1929** I, 948). — Kp: 290—300°. D_4^{25}: 0,9328. n_D^{25}: 1,5049.

10. ***Sesquiterpenalkohole*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23}\cdot OH$ ***aus Vetiveröl, Vetivenole*** (vgl. E I 274, Nr. 5 und 6). Die nachstehend beschriebenen primären Alkohole wurden aus Vetiveröl von Java und Réunion durch Erwärmen mit Phthalsäureanhydrid und nachfolgende Hydrolyse isoliert; der tertiäre Alkohol wurde aus den mit Phthalsäureanhydrid nicht reagierenden Anteilen von javanischem Vetiveröl gewonnen (RUZICKA, CAPATO, HUYSER, *R.* **47**, 371, 375, 377).

a) Bicyclisches primäres Vetivenol. Kp_{12}: 152—154°; D_4^{17}: 0,9851; n_D^{17}: 1,5241 (Präparat aus javanischem Öl) bzw. Kp_{12}: 150—160°; D_4^{19}: 0,9805; n_D^{19}: 1,5242 (Präparat aus Réunion-Öl) (RUZICKA, CAPATO, HUYSER, *R.* **47**, 373, 377). — Gibt bei der Dehydrierung mit Schwefel Eudalin und geringere Mengen Cadalin.

b) Tricyclisches primäres Vetivenol. Kp_{12}: 170—172°; D_4^{16}: 1,0228; n_D^{16}: 1,5255; α_D: +29,6° (Präparat aus javanischem Öl) bzw. Kp_{12}: 165—170°; D_4^{17}: 1,0182; n_D^{17}: 1,5250; α_D: +18,2° (Präparat aus Réunion-Öl) (RUZICKA, CAPATO, HUYSER, *R.* **47**, 373, 374, 377). — Gibt bei der Dehydrierung mit Schwefel keine pikratbildenden Kohlenwasserstoffe.

c) Tertiäres Vetivenol. Kp_{12}: 150—155°; D_4^{19}: 0,9910; n_D^{19}: 1,5185 (RUZICKA, CAPATO, HUYSER, *R.* **47**, 375). — Gibt bei der Dehydrierung mit Schwefel Cadalin.

11. ***Cyperol*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23}\cdot OH$. *V.* Im äther. Öl von Cyperus rotundus L. (KIMURA, OTANI, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 129; *C.* **1929** I, 250). — Kp_8: 147—150°. D_{20}^{20}: 1,0055. n_D^{20}: 1,5107. $[\alpha]_D^{20}$: +29,5°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium Dihydrocyperol (S. 112).

12. ***Sesquiterpenalkohole*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23}\cdot OH$ ***aus Curcuma aromatica.*** Aus dem äther. Öl der Rhizome von Curcuma aromatica Salb. isolierten RAO, SHINTRE, SIMONSEN (*J. indian Inst. Sci.* [A] **9**, 143; *C.* **1927** I, 654) zwei Sesquiterpenalkohole (Kp_7: 142—144°; D_{30}^{30}: 0,9586; n_D^{30}: 1,5135 und Kp_7: 152—154°; D_{30}^{30}: 0,9701; n_D^{30}: 1,5208).

13. ***Calamenenol*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23}\cdot OH$ (E I 274). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel wenig Cadalin (RUZICKA, MEYER, MINGAZZINI, *Helv.* **5**, 358). Bei kurzem Aufkochen mit konz. Ameisensäure erhält man Calamenen (E II 5, 402).

14. ***Luparenol*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23}\cdot OH$. *V.* In den hochsiedenden Fraktionen des Hopfenöls (CHAPMAN, *Soc.* **1928**, 1304). — Sehr viscose Flüssigkeit, die auch bei starker Kühlung nicht krystallisiert. Kp_3: 125—128°. D_{20}^{20}: 0,9738. n_D^{20}: 1,5023. $[\alpha]_D^{20}$: —3,7°. — Nimmt die einer Doppelbindung entsprechende Menge Brom auf. — Phenylurethan $C_{22}H_{29}O_2N$. F: 157°.

15. ***Santalole*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23}\cdot OH$.

a) ***Rohsantalol*** (H 555; E I 275). *V.* In westaustralischem Sandelholzöl, dem äther. Öl von Fusanus spicatus R. Br. (PENFOLD, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **62**, 68; **66**, 240; *C.* **1930** I, 2767; **1934** I, 780; *Perfum. essent. Oil Rec.* **19**, 417; *C.* **1928** II, 2600; *Australas. J. Pharm.* **18**, 154; *C.* **1937** II, 2712; vgl. RAO, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **5**, 163; *C.* **1924** I, 1282). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1318. — Bestimmung in Sandelholzölen des Handels: Labor. Chim. Farmaceut. A. FERRARI, *Giorn. Farm. Chim.* **77**, Nr. 3, S. 7; *C.* **1928** I, 2669.

Isovaleriansäure - santalylester $C_{20}H_{32}O_2 = C_{15}H_{23}\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 557). D^{15}: 0,9625—0,9636; n_D^{20}: 1,4820—1,4840 (RECLAIRE, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **10**, 191; *C.* **1924** II, 2616). Verseifung mit alkoh. Kalilauge: R.

Tetraacetylschleimsäure - monosantalylester (?) $C_{29}H_{40}O_{12} = C_{15}H_{23}\cdot O\cdot CO\cdot [CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Kochen von Santalol mit Tetraacetylschleimsäuredichlorid und Toluol (KARIYONE, MOROTOMI, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 33; *C.* **1929** I, 2524). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 136°.

b) ***β-Santalol*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23}\cdot OH$ (H 558; E I 275). Zur Konstitution vgl. BRADFIELD, PENFOLD, SIMONSEN, *Soc.* **1935**, 309.

16. ***Fusanol*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23}\cdot OH$. Aus westaustralischem Sandelholzöl, dem äther. Öl von Fusanus spicatus R. Br., isolierten RAO, SUDBOROUGH (*J. indian Inst. Sci.* **5**, 172, 174; *C.* **1924** I, 1282) α-Fusanol (Kp_5: 146—149°; D_{15}^{15}: 0,9775; n_D^{23}: 1,5060; $[\alpha]_D^{25}$: +5,7°) und β-Fusanol (Kp_5: 153—155°; D_{15}^{15}: 0,9753; n_D^{25}: 1,5100; $[\alpha]_D^{25}$: +2,6°). Zur Existenz der Fusanole vgl. PENFOLD, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **62**, 60; *C.* **1930** I, 2767; *Perfum. essent. Oil Rec.* **19**, 417; *C.* **1928** II, 2600; J. L. SIMONSEN, The terpenes, Bd. II [Cambridge 1932], S. 591.

17. ***Sesquiterpenalkohol*** $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23}\cdot OH$ ***aus Aster indicus.*** *V.* Im äther. Öl von Aster indicus L. (UCHIDA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 215 B; *C.* **1928** II, 2296). — Kp_{760}: 295—300°. $D_4^{15,5}$: 0,9406. $n_D^{15,5}$: 1,5072.

11. 1-Methyl-1.3.3-triallyl-cyclohexanol-(2) $C_{16}H_{26}O$ =

$H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2}{CH_2\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)}>CH\cdot OH$ (E I 276). *B.* Aus 1-Methyl-1.3.3-triallyl-cyclohexanon-(2) bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, *A. ch.* [9] **16**, 183). — Viscose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{15}: 160—161° (korr.). $D_4^{24,8}$: 0,9389. n_α^{25}: 1,4965; n_D^{25}: 1,4997; n_β^{25}: 1,5076. — Gibt kein Phenylurethan.

12. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{30}O$.

1. ***4-Oxy-1-n-dodecyl-benzol, 4-n-Dodecyl-phenol, 1-[4-Oxy-phenyl]-dodecan*** $C_{18}H_{30}O = CH_3\cdot [CH_2]_{11}\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen des Methyläthers mit konz. Jodwasserstoffsäure (ADAM, BERRY, TURNER, *Pr. roy. Soc.* [A] **117**, 539, 540; *C.* **1928** I, 1272). — F: 64,5—65,5°. Ausbreitung auf Wasser und Struktur monomolekularer Schichten: A., B., T.

4-Methoxy-1-n-dodecyl-benzol, 4-n-Dodecyl-anisol $C_{19}H_{32}O = CH_3\cdot [CH_2]_{11}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Laurinsäurechlorid mit Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Reduktion des entstandenen Ketons mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (ADAM, BERRY, TURNER, *Pr. roy. Soc.* [A] **117** [1928], 539, 540). — F: 27—28°.

2. ***Methyl-n-nonyl-benzyl-carbinol, 2-Oxy-2-methyl-1-phenyl-undecan, 2-Methyl-1-phenyl-undecanol-(2)*** $C_{18}H_{30}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-n-nonyl-keton und Benzylmagnesiumbromid in Äther, neben Dibenzyl (THOMS, AMBRUS, *Ar.* **1925**, 272). — Gelbliche, nach Kresse riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 196—200°; Kp_{14}: 200—203°. D: 0,922. Mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure auf 140—160° 2-Benzyliden-undecan.

3. *[α-Oxy-β.β-dimethyl-n-decyl]-benzol, 1-Oxy-2.2-dimethyl-1-phenyl-decan, 2.2-Dimethyl-1-phenyl-decanol-(1)* $C_{18}H_{30}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus ω.ω-Dimethyl-ω-n-octyl-acetophenon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (APOLIT, *A. ch.* [10] **2**, 87). — Hellgelbe viscose Flüssigkeit. Kp_{19-20}: 200—204°. Löslich in Äther und Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf 200° in Gegenwart von Infusorienerde in geringer Menge einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{28}$ (Kp_{16}: 172—174°) (A., *A. ch.* [10] **2**, 119).

4. ***Anacardol***[1]) $C_{18}H_{30}O$. Über einen wenig charakterisierten Alkohol aus dem Fruchtöl von Semecarpus Anacardium L., dem diese Formel zugeschrieben wird, vgl. NAIDU, *J. indian Inst. Sci.* [A] **8**, 133; *C.* **1926** I, 1423.

13. Dihydroginkgol, Cyclogallipharol $C_{20}H_{34}O = C_{20}H_{33} \cdot OH$ (H **10**, 41; E I **10**, 19). *B.* Durch Hydrierung von Ginkgol (S. 556) in Gegenwart von Platin in Alkohol (KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* **3**, 95; *C.* **1928** II, 2256). — Nadeln (aus Petroläther). F: 50,5° bis 51°. — Gibt ein bei 60—61,5° schmelzendes p-Nitro-benzoat.

14. 4-Oxy-1-n-hexadecyl-benzol, 4-Cetyl-phenol, 1-[4-Oxy-phenyl]-hexadecan $C_{22}H_{38}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 559; E I 276). Zur Darst. nach KRAFFT (*B.* **19** [1886], 2984) vgl. ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **103**, 685; *C.* **1923** III, 1294. — Krystalle (aus Alkohol). F: 79° (A.). Röntgenogramm einer dünnen, orientierten Schicht: SHEARER, *Soc.* **123**, 3153. Ausbreitung auf Wasser oder verd. Salzsäure und Struktur monomolekularer Schichten: A., *Pr. roy. Soc.* [A] **103**, 682; *Trans. Faraday Soc.* **24**, 151; *C.* **1928** II, 741; A., JESSOP, *Pr. roy. Soc.* [A] **112**, 366; *C.* **1926** II, 2399.

4-Methoxy-1-n-hexadecyl-benzol, 4-Cetyl-anisol $C_{23}H_{40}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Cetyl-phenol mit Dimethylsulfat und Alkali bei ca. 100° (ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **103**, 685; *C.* **1923** III, 1294). Beim Kochen von 4-Palmitoyl-anisol mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (A.) Krystalle (aus Alkohol). F: 43°. Ausbreitung auf Wasser und Struktur monomolekularer Schichten: ADAM.

15. 4-Oxy-1-n-octadecyl-benzol, 4-n-Octadecyl-phenol, 1-[4-Oxy-phenyl]-octadecan $C_{24}H_{42}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 559). F: 83,5—84° (ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **103**, 685; *C.* **1923** III, 1294). Röntgenogramm einer dünnen, orientierten Schicht: SHEARER, *Soc.* **123**, 3153. Struktur monomolekularer Schichten auf Wasser: A.; auf 0,01 n-Salzsäure: CARY, RIDEAL, *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 312, 332, 333; *C.* **1926** I, 1126.

4-Methoxy-1-n-octadecyl-benzol, 4-n-Octadecyl-anisol $C_{25}H_{44}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-n-Octadecyl-phenol mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Alkali bei ca. 100° (ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **103**, 685; *C.* **1923** III, 1294). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51—52°. Ausbreitung auf Wasser und Struktur monomolekularer Schichten: A.

16. Oxy-Verbindungen $C_{25}H_{44}O$.

1. *3-Oxy-1-n-nonadecyl-benzol, 3-n-Nonadecyl-phenol, 1-[3-Oxy-phenyl]-nonadecan* $C_{25}H_{44}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{18} \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

3-n-Nonadecyl-anisol, 1-[3-Methoxy-phenyl]-nonadecan $C_{26}H_{46}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{18} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. JONES, *Pr. roy. Soc. Queensland* **45**, 38; *C.* **1934** II, 3259. — *B.* Bei der Hydrierung von 1-[3-Methoxy-phenyl]-nonadecen-(10) (S. 556) in Gegenwart von Platin (JONES, SMITH, *Soc.* **1928**, 69). — Krystalle. F: 45° (J., SM.).

2. ***Dimethylbisnorcholylcarbinol*** $C_{25}H_{44}O$, Formel I auf S. 519, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

17. Dimethylnorcholylcarbinol $C_{26}H_{46}O$, Formel II auf S. 519, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

18. Stereoisomere Cholestanole-(3) (Dihydrocholesterin, Epidihydrocholesterin) und Koprostanole-(3) (Koprosterin, Epikoprosterin) $C_{27}H_{48}O$, Formel III auf S. 519, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

[1]) Ist offenbar nicht identisch mit dem Anacardol $C_{21}H_{32}O$ der neueren Literatur (vgl. PILLAY, *J. indian chem. Soc.* **12**, 231; *C.* **1935** II, 2680; BACKER, HAACK, *R.* **60** [1941], 661).

19. Ergostanol und Epiergostanol $C_{28}H_{50}O$, Formel IV, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

I. (Seitenkette: CH_3 · CH·CH_2·$C(CH_3)_2$·OH)

II. (Seitenkette: CH_3 · CH·CH_2·CH_2·$C(CH_3)_2$·OH)

III. (Seitenkette: CH_3 · CH·$[CH_2]_3$·$CH(CH_3)_2$; HO·HC)

IV. (Seitenkette: CH_3 · CH·CH_2·CH_2·CH(CH_3)·$CH(CH_3)_2$; HO·HC)

20. Oxy-Verbindungen $C_{29}H_{52}O$.

1. ***Stigmastanol, Tetrahydrostigmasterin*** $C_{29}H_{52}O$, Formel V, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

2. ***Sitostanole-(3), Dihydrositosterine*** $C_{29}H_{52}O$, Formel VI, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

V. (Seitenkette: CH_3 · CH·CH_2·CH_2·CH(C_2H_5)·$CH(CH_3)_2$; HO·HC)

VI. (Seitenkette: CH_3 · CH·CH_2·CH_2·CH·C_2H_5 · $CH(CH_3)_2$; HO·HC)

21. Diisopropylnorcholylcarbinol $C_{30}H_{54}O$, Formel VII, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

VII. (Seitenkette: CH_3 · CH·CH_2·CH_2·C(OH)<$CH(CH_3)_2$, $CH(CH_3)_2$)

[Ammerlahn]

5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. Oxy-Verbindungen C_8H_8O.

1. ***2-Oxy-1-vinyl-benzol, 2-Oxy-styrol, 2-Vinyl-phenol*** C_8H_8O = CH_2:CH·C_6H_4·OH.

β-Chlor-2-oxy-styrol C_8H_7OCl = CHCl:CH·C_6H_4·OH (H 560).

H 561, Z. 3 v. o. statt „alkoh. Kali" lies „wäßr. Kalilauge"

2-Methoxy-1-[β-brom-vinyl]-benzol, β-Brom-2-methoxy-styrol C_9H_9OBr = $CHBr:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus höherschmelzender α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure beim Kochen mit Wasser (BILLMANN, LUND, *A. ch.* [9] **18**, 277) oder als Hauptprodukt bei der Einw. von 50%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur (REIMER, HOWARD, *Am. Soc.* **50**, 199). Neben 2-Methoxy-phenylpropiolsäure beim Kochen der niedrigerschmelzenden α-Brom-2-methoxy-zimtsäure mit 10%iger Kalilauge (R., H., *Am. Soc.* **50**, 199, 200). — Öl. Kp_{15}: 142—143° (B., L.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 2-Methoxybenzoesäure (R., H.).

5-Nitro-2-methoxy-1-trichlorvinyl-benzol, α.β.β-Trichlor-5-nitro-2-methoxy-styrol $C_9H_6O_3NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 5-Nitro-2-methoxy-1-[α.β.β.β-tetrachlor-äthyl]-benzol mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (CHATTAWAY, CALVET, *Soc.* **1928**, 2917). — Blaßgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 94—95°.

$CCl:CCl_2$; $O\cdot CH_3$; O_2N

2. ***3-Oxy-1-vinyl-benzol, 3-Oxy-styrol, 3-Vinyl-phenol*** $C_8H_8O = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

3-Methoxy-1-[β-nitro-vinyl]-benzol, β-Nitro-3-methoxy-styrol $C_9H_9O_3N$ = $O_2N\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Methoxy-benzaldehyd mit Nitromethan in wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (SHOESMITH, CONNOR, *Soc.* **1927**, 2232) oder in absol. Alkohol in Gegenwart von Methylaminhydrochlorid und wasserfreiem Natriumcarbonat (GULLAND, VIRDEN, *Soc.* **1929**, 1796). Beim Erhitzen der Natriumverbindung des 3-Methoxy-1-[β-nitro-α-oxy-äthyl]-benzols mit Eisessig und Zinkchlorid (G., V., *Soc.* **1929**, 1795). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 93—94° (SH., C.), 91—92° (G., V.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und heißem Benzol, unlöslich in Ligroin (G., V.). — Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol auf 35° (SH., C.) oder mit Zinkstaub und verd. Essigsäure auf dem Wasserbad 3-Methoxyphenylacetaldoxim (G., V.).

3. ***4-Oxy-1-vinyl-benzol, 4-Oxy-styrol, 4-Vinyl-phenol*** $C_8H_8O = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-1-vinyl-benzol, 4-Methoxy-styrol, 4-Vinyl-anisol $C_9H_{10}O = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 561, E I 278). Kp_{15}: 90—92° (STOBBE, TOEPFER, *B.* **57**, 484). n_α^{20}: 1,5517 bis 1,5541 (teilweise polymerisiert) (STO., T.). — Ist im Dunkeln bis 40° beständig (STO., T.). Über die Umwandlung in Polymerisationsprodukte s. u. Liefert beim Erwärmen mit Diphenylketen auf 60° 1.1-Diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclobutanon-(2) (STAUDINGER, SUTER, *B.* **53**, 1100; vgl. STAU., RHEINER, *Helv.* 7, 9).

Pseudonitrosit $C_{18}H_{20}O_6N_4$ (H 561). Blättchen. Zersetzt sich bei 117° (PANICKER, RAO, SIMONSEN, *J. indian Inst. Sci.* [A] **9**, 138; *C.* **1927** I, 653).

Polymere 4-Vinyl-anisole $(C_9H_{10}O)_x$. *B.* Polymere von 4-Vinyl-anisol entstehen bei Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht, Erhitzen auf 100° sowie durch Einw. von Jod, siedender 50%iger Schwefelsäure, konz. Schwefelsäure unter Kühlung oder konz. Schwefelsäure in Eisessig (STOBBE, TOEPFER, *B.* **57**, 484). — Es wurden drei durch den Polymerisationsgrad unterschiedene feste, amorphe Produkte erhalten. Das am wenigsten polymerisierte 4-Vinyl-anisol besitzt nach kryoskopischen Messungen etwa 14-faches Mol.-Gew., schmilzt bei 125—140° und depolymerisiert sich bei 300°; es ist in Äther und Benzol löslich und wird durch Alkohol aus der Lösung in Äther gefällt. Das zweite Polymere ist in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff löslich, mit 4-Vinyl-anisol mischbar und wird aus den Lösungen durch Alkohol oder Äther gefällt; es depolymerisiert sich zwischen 125° und 300° und ist beständig gegen Brom und Permanganat. Das Produkt vom höchsten Polymerisationsgrad ist in Äther und Benzol unlöslich und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne 4-Vinyl-anisol zurückzubilden.

4-Methoxy-1-[β-chlor-vinyl]-benzol, β-Chlor-4-methoxy-styrol C_9H_9OCl = $CHCl:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (E I 278). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid mit Äthyl-[α.β-dichlor-äthyl]-äther in Äther bei —15°, Zersetzen mit Wasser und Destillieren des Reaktionsprodukts unter 16 mm Druck (SPÄTH, SOBEL, *M.* **41**, 81). Zur Bildung nach BORSCHE, HEIMBÜRGER (*B.* **48** [1915], 456) vgl. SP., S. — Kp_{19}: 137—140°; Kp_{11}: 128—130° (SP., S.).

4-Methoxy-1-[β-brom-vinyl]-benzol, β-Brom-4-methoxy-styrol C_9H_9OBr = $CHBr:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 562; E I 278). *B.* Zur Bildung aus α.β-Dibrom-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure beim Kochen mit Wasser, bei der Einw. von alkoh. Kalilauge und von alkoh. Dimethylanilin-Lösung vgl. HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] **8** 198; *C.* **1926** I, 71. Zur Bildung aus der gleichen Säure beim Kochen mit Kaliumacetat in Alkohol vgl. REIMER, *Am. Soc.* **48**, 2460. — Liefert bei der Einw. von Natrium-

amid in Paraffinöl bei 150—155° 4-Methoxy-phenylacetylen (JOHNSON, MCEWEN, *Am. Soc.* **48**, 476). Beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 160—170° entstehen 4-Methoxy-phenylacetylen und β-Methoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen (SPÄTH, SOBEL, *M.* **41**, 88).

3-Brom-4-methoxy-1-[β-brom-vinyl]-benzol, 3.β-Dibrom-4-methoxy-styrol $C_9H_8OBr_2$, s. nebenstehende Formel. Hat nach REIMER (*Am. Soc.* **48**, 2462) in der H **6**, 587 als 2(oder 3)-Brom-4-methoxy-phenylacetylen beschriebenen Verbindung vorgelegen. — *B.* Bei der Einw. von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur oder von siedender Kalilauge auf α.β-Dibrom-β-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-propionsäure (R.). — Blättchen (aus Methanol). F: 76°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung 3-Brom-anissäure. Beständig gegen siedende wäßrige und alkoholische Kalilauge. — Das angebliche Kupfersalz erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

CH:CHBr
Br
O·CH₃

4-Methoxy-1-[α.β-dibrom-vinyl]-benzol, α.β-Dibrom-4-methoxy-styrol $C_9H_8OBr_2$ = CHBr:CBr·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Bei der Einw. von Brom auf beide stereoisomere Formen von β-Brom-4-methoxy-zimtsäure in Chloroform (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] **8**, 216; *C.* **1926** I, 72). — Prismen (aus Chloroform). F: 90—91° (korr.).

4-Methoxy-1-[β-nitro-vinyl]-benzol, β-Nitro-4-methoxy-styrol $C_9H_9O_3N$ = O_2N·CH:CH·C_6H_4·O·CH_3 (H 562). Gibt mit Pyridin-dibromid-hydrobromid C_5H_5N + HBr + Br_2 + $2H_2O$ in Eisessig unter Kühlung 4-Methoxy-1-[α.β-dibrom-β-nitro-äthyl]-benzol (ROSENMUND, KUHNHENN, *B.* **56**, 1265).

4-Acetoxy-1-[β-nitro-vinyl]-benzol, β-Nitro-4-acetoxy-styrol $C_{10}H_9O_4N$ = O_2N·CH:CH·C_6H_4·O·CO·CH_3 (E I 278). *B.* Beim Erwärmen von β-Nitro-4-oxy-styrol mit Acetanhydrid und wenig Pyridin (ROSENMUND, PFANNKUCH, *B.* **55**, 2365). — F: 163°. In der Wärme leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther.

4-Methoxy-1-[β-brom-β-nitro-vinyl]-benzol, β-Brom-β-nitro-4-methoxy-styrol $C_9H_8O_3NBr$ = CBr(NO_2):CH·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Bei der Einw. von Kaliumacetat auf 4-Methoxy-1-[α.β-dibrom-β-nitro-äthyl]-benzol in Alkohol (ROSENMUND, KUHNHENN, *B.* **56**, 1265). — Citronengelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 67,5—68°. Leicht löslich in Äther und Chloroform.

4. ***[α-Oxy-vinyl]-benzol, α-Oxy-styrol, α-Phenyl-vinylalkohol*** C_8H_8O = C_6H_5·C(OH):CH_2 ist desmotrop mit Acetophenon, Syst. Nr. 639.

[α-Methoxy-vinyl]-benzol, α-Methoxy-styrol $C_9H_{10}O$ = C_6H_5·C(O·CH_3):CH_2 (H 563; E I 279). *B.* Beim Überleiten von Acetophenondimethylacetal im Stickstoffstrom über auf 150° erhitzten Ton (SIGMUND, UCHANN, *M.* **51** 250). — Kp_{10}: 74° (S., U.). — Liefert beim Behandeln mit der $4^1/_2$-fachen Gewichtsmenge konz. Salpetersäure bei —20° ein nicht getrenntes Gemisch von 4.ω-Dinitro-α-methoxy-styrol und weniger 2.ω-Dinitro-α-methoxy-styrol, das bei der Oxydation mit Permanganat 4-Nitro-benzoesäure und 2-Nitro-benzoesäure gibt; außerdem entstehen Mononitroderivate und Acetophenon (INGOLD, INGOLD, *Soc.* **127**, 873).

[α-Äthoxy-vinyl]-benzol, α-Äthoxy-styrol $C_{10}H_{12}O$ = C_6H_5·C(O·C_2H_5):CH_2 (H 563; E I 279). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1313,8 kcal/Mol (ROTH in *Landolt-Börnst.* H. 1596). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumschwarz in absol. Alkohol Äthyl-α-phenäthyl-äther (WIELAND, GARBSCH, *B.* **59**, 2491).

[α-Propyloxy-vinyl]-benzol, α-Propyloxy-styrol $C_{11}H_{14}O$ = C_6H_5·C(O·CH_2·C_2H_5):CH_2. *B.* Beim Leiten von Acetophenondipropylacetal im Stickstoffstrom über auf 250° erhitzten Ton (SIGMUND, UCHANN, *M.* **51**, 250). — Kp: 214—219° (korr.).

[α-Phenoxy-vinyl]-benzol, α-Phenoxy-styrol $C_{14}H_{12}O$ = C_6H_5·C(O·C_6H_5):CH_2 (H 563). *B.* Aus β-Phenoxy-zimtsäure in Benzol oder ihrem Natriumsalz in Wasser bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (STOERMER, KIRCHNER, *B.* **53**, 1299).

[α-Phenyl-vinyl]-[2-chlor-phenyl]-äther, α-[2-Chlor-phenoxy]-styrol $C_{14}H_{11}OCl$ = C_6H_5·C(O·C_6H_4Cl):CH_2. *B.* Bei der Destillation von β-[2-Chlor-phenoxy]-zimtsäure im Vakuum (RUHEMANN, *B.* **54**, 920). — Gelbes, ähnlich wie 2-Chlor-phenol riechendes Öl. Kp_{14}: 178°.

5. ***[β-Oxy-vinyl]-benzol, β-Oxy-styrol, β-Phenyl-vinylalkohol*** C_8H_8O = C_6H_5·CH:CH·OH ist desmotrop mit Phenylacetaldehyd, Syst. Nr. 640.

[β-Methoxy-vinyl]-benzol, β-Methoxy-styrol, Methylstyryläther $C_9H_{10}O$ = C_6H_5·CH:CH·O·CH_3 (H 564; E I 279). *B.* Beim Überleiten von Phenylacetaldehyd-dimethylacetal im Stickstoffstrom über auf 200° erhitzten Ton (SIGMUND, UCHANN, *M.* **51**, 241). — Kp: 211—212°.

[β-Äthoxy-vinyl]-benzol, β-Äthoxy-styrol, Äthylstyryläther $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 564; E I 279).

Die H 564 und E I 279 beschriebenen Präparate sind Gemische der im folgenden beschriebenen Stereoisomeren (Dufraisse, Chaux, *Bl.* [4] **39**, 905).

a) Form A. *B.* Als Hauptprodukt neben der Form B(?) und anderen Produkten bei schnellem Erhitzen kleiner, äquimolekularer Mengen von Phenylacetaldehyddiäthylacetal, Acetylchlorid und Pyridin auf ca. 170° (Dufraisse, Chaux, *Bl.* [4] **39**, 916). Neben der Form B(?) und anderen Produkten bei kurzem Erhitzen von ω-Äthoxy-ω-benzyliden-acetophenon mit Kaliumhydroxyd bei 0,2—0,3 mm Druck auf 120—150° (D., Ch., *Bl.* [4] **39**, 917). — Erstarrt bei starker Abkühlung zu Krystallen vom Schmelzpunkt —1° bis 0°. Kp_{11}: 102° bis 103°. $D_4^{0,5}$: 0,976; $D_4^{9,5}$: 0,973. n_D^{25}: 1,550. — Beim Bestrahlen mit Sonnenlicht oder beim Erhitzen auf 150—160° entsteht wahrscheinlich teilweise die Form B. Oxydiert sich sehr schnell an der Luft; Brenzcatechin und Hydrochinon wirken verzögernd auf die Oxydation.

b) Form B. *B.* Als Hauptprodukt neben der Form A und kleinen Mengen anderer Verbindungen aus Phenylacetylen in siedender Natriumäthylat-Lösung (Dufraisse, Chaux, *Bl.* [4] **39**, 911). — Ist nur im Gemisch mit der Form A erhalten worden. Der Brechungsindex ist höher als bei der Form A. — Geht beim Erhitzen wahrscheinlich teilweise in die Form A über. Oxydiert sich an der Luft.

c) Gemisch der Formen A und B. Zähigkeit bei 20°: Vorländer, Walter, *Ph. Ch.* **118**, 14. Mechanisch erzwungene Doppelbrechung: V., W.

[β-Propyloxy-vinyl]-benzol, β-Propyloxy-styrol, Propylstyryläther $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 564). *B.* Beim Überleiten von Phenylacetaldehyd-dipropylacetal im Stickstoffstrom über auf 250° erhitzten Ton (Sigmund, Uchann, *M.* **51**, 244).— Kp: 237—238°.

Distyrylsulfid $C_{16}H_{14}S = (C_6H_5 \cdot CH:CH)_2S$. *B.* Beim Kochen von β.β'-Dichlor-β.β'-diphenyl-diäthylsulfid mit alkoh. Natrium-β-naphtholat-Lösung (Pope, Smith, *Soc.* **121**, 1168). — Blaßgelbes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation.

2. Oxy-Verbindungen $C_9H_{10}O$.

1. ***2-Oxy-1-propenyl-benzol, 2-Propenyl-phenol*** $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (E I 279). Über die Addition von Brom und Jod vgl. Waterman, Priester, *R.* **48**, 1275. Kuppelt mit 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz in alkal. Lösung unter Bildung von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-oxy-1-propenyl-benzol]; beim Behandeln mit 4-Nitro-benzoldiazoniumsulfat in Alkohol unter Kühlung entstehen dagegen Salicylaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] und ein in Alkohol unlösliches Produkt vom Schmelzpunkt 223° (Quilico, Freri, *G.* **59**, 609, 610).

2-Methoxy-1-propenyl-benzol, 2-Propenyl-anisol, o-Anethol $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 565; E I 280). Bei der Einw. von Tetranitromethan in Gegenwart von Pyridin in Aceton unter Eiskühlung entsteht 2-[β-Nitro-propenyl]-anisol; mit Tetranitromethan in siedendem Methanol ohne Zusatz von Pyridin erhält man dagegen 2-Methoxy-1-[β-nitro-α-methoxy-propyl]-benzol, in siedendem Alkohol die analoge α-Äthoxy-Verbindung (Schmidt, Mitarb., *B.* **55**, 1753, 1756; Schm., Bäjen, D.R.P. 348382; *C.* **1922** II, 1139; *Frdl.* **14**, 1416). Liefert beim Behandeln mit Bromtrinitromethan in Methanol unter Eiskühlung 2-Methoxy-1-[β-brom-α-methoxy-propyl]-benzol, in Allylalkohol die analoge α-Allyloxy-Verbindung (Schm., Bartholomé, Lübke, *B.* **55**, 2102).

3.5-Dichlor-2-oxy-1-propenyl-benzol, 4.6-Dichlor-2-propenyl-phenol $C_9H_8OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von 3.5-Dichlor-2-oxy-1-allyl-benzol, absolut-methylalkoholischer Kalilauge und Äthylenglykol auf 135° (Claisen, Tietze, *A.* **449**, 99). Aus α-[3.5-Dichlor-2-oxy-phenyl]-propylalkohol durch Erhitzen unter 16 mm Druck auf 140° bis 155° (Cl., T., *A.* **449**, 100). — Krystalle (aus Benzin). F: 47—48°. Kp_{15}: 146—147°.

[Strukturformel: Benzolring mit CH:CH·CH₃, ·OH, Cl·, ·Cl]

Allyläther, 3.5-Dichlor-2-allyloxy-1-propenyl-benzol $C_{12}H_{12}OCl_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-2-oxy-1-propenyl-benzol und Allylbromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Aceton (Claisen, Tietze, *A.* **449**, 101). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 156—157°. — Bei raschem Erhitzen findet unter Entwicklung von Chlorwasserstoff vollständige Verharzung statt; beim Kochen unter 16 mm Druck in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht dagegen in geringer Ausbeute 4.6-Dichlor-2-[β-allyl-propenyl]-phenol.

2-Methoxy-1-[β-nitro-propenyl]-benzol, 2-[β-Nitro-propenyl]-anisol, β-Nitro-o-anethol $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C(NO_2):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Pro-

penyl-anisol mit Tetranitromethan in Gegenwart von Pyridin in Aceton unter Kühlung mit Eis (SCHMIDT, Mitarb., *B.* **55**, 1753). — Krystalle (aus Petroläther). F: 52—53°. $Kp_{0,5}$: 127—128° (korr.).

2. ***4-Oxy-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-phenol, Anol*** $C_9H_{10}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 566; E I 280). *B.* Aus 4-Propenyl-phenylmagnesiumbromid durch Einw. von Sauerstoff in Äther (QUELET, *C. r.* **192**, 1285; *Bl.* [4] **45**. 268). Zur Bildung nach STOERMER, KAHLERT (*B.* **34** [1901], 1812) vgl. QUILICO, FRERI, *G.* **59**, 605. Neben anderen Produkten aus 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (v. BRAUN, *A.* **472**, 73). Beim Erhitzen einer im Fenchelöl und Sternanisöl vorkommenden Verbindung $C_{14}H_{18}O$ (E: 21,5°; Kp_5: 147°; D^{15}: 0,967) auf ca. 260° (TAKENS, *Riechstoffind.* **4**, 8; *C.* **1929** I, 1755; vgl. dazu auch JACKSON, SHORT, *Soc.* **1937**, 514). — F: 93—94° (T.). Kp_{15}: 140—145° (QUI., FR.); Kp_{12}: 136—137° (QUELET). — Bei 1-stdg. Kochen entstehen 4-Propyl-phenol und ein rotes, glasartiges Produkt (v. BR.). Kuppelt mit 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz in alkal. Lösung unter Bildung von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-oxy-1-propenyl-benzol]; beim Behandeln mit 4-Nitro-benzoldiazoniumsulfat in Alkohol unter Kühlung entstehen dagegen 4-Oxy-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] und ein in Alkohol unlösliches Produkt vom Schmelzpunkt 223° (QUI., FR., *G.* **59**, 606).

Polymeres 4-Propenyl-phenol $(C_9H_{10}O)_x$. *B.* Aus polymerem Anethol (S. 525) beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (STAUDINGER, BRUNNER, *Helv.* **12**, 977, 981). — Braunes Pulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Quillt in Aceton, geschmolzenem Phenol, Eisessig und alkoh. Kalilauge.

4-Methoxy-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-anisol, Anethol $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 566; E I 280). Stellungsbezeichnung für die von Anethol abgeleiteten Namen, abweichend vom Gebrauch im Hptw. und Ergw. I, s. in obenstehender Formel.

$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4$ (Ringstellen 1–6) $\cdot \overset{\alpha}{C}H:\overset{\beta}{C}H\cdot \overset{\gamma}{C}H_3$

V. Zum Vorkommen in Badianöl und im äther. Öl von Magnolia Kobus vgl. ANONYMUS, *Parf. mod.* **13**, 133, 134; *C.* **1920** III, 597. Im äther. Öl der Blätter und Blüten von Dictamnus albus (RUTOWSKI, WINOGRADOWA, *Trudy chim.-farm. Inst.* **1924**, Lieferung 10, S. 74, 76; *C.* **1927** II, 1762. Im äther. Öl aus beinahe reifen Früchten und dem Kraut von Myrrhis odorata Scop. (VAN ITALLIE, STEENHAUER, *Pharm. Weekb.* **63**, 4; *C.* **1926** I, 2408). Zum Vorkommen in Fenchelölen vgl. ANONYMUS, *Parf. mod.* **13**, 134; RUTOWSKI, LEONOW, *Trudy chim.-farm. Inst.* **1924**, Lieferung 10, S. 65, 68; *C.* **1927** II, 1761; TSCHERNUCHIN, *Maslob. žir. Delo* **1927**, Nr. 7, S. 12; *C.* **1928** I, 1586. Im äther. Öl von Ocimum menthaefolium Hochst. (ROVESTI, *Ann. Chim. applic.* **17**, 565; *C.* **1928** I, 1106). Im äther. Öl von Rubieva multifida (NELSON, *Am. Soc.* **42**, 1286). — *B.* Beim Überleiten von dampfförmigem 4-Methoxy-1-allyl-benzol über Infusorienerde bei 500° (RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* **188**, 638).

Kp_{15}: 112—114° (KERN, SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1156); Kp_2: 79,5—80,5° (MILAS, *Pr. nation. Acad. USA.* **15** [1929], 596). Van der Waalssche Konstante: WEISSENBERGER, HENKE, *J. pr.* [2] **115**, 77. Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1182. n_D^{20} bei verschiedenen Präparaten: KAUFMANN, BARICH, *Ar.* **1929**, 3. Ultraviolett-Absorptionsspektrum: RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* **188**, 639; in alkoh. Lösung: DURRANS, *Perfum. essent. Oil Rec.* **13**, 371; *C.* **1922** I, 396. Über das Ultrarot-Absorptionsspektrum vgl. LECOMTE, *C. r.* **178**, 1530, 2075. Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Dispersion der magnetischen Doppelbrechung: SZIVESSY, *Z. Phys.* **18**, 103; *C.* **1924** I, 2567. Kolloidchemisches Verhalten in Alkohol-Wasser-Gemischen: CHOUCROUN, *J. Chim. phys.* **20**, 373. Dampfdruck, Viscosität und Oberflächenspannung der binären Gemische mit Alkohol und Chloroform bei 18°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, MAYER, *M.* **45**, 453, 455; vgl. W., *Z. anorg. Ch.* **152**, 336. Elektrokinetisches Potential an der Grenze zwischen festem und flüssigem Anethol: FAIRBROTHER, WORMWELL, *Soc.* **1928**, 1995. Wirkung von Anethol auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 173; *C.* **1929** I, 22. Desensibilisierende Wirkung bei Bestrahlung von Ergosterin mit ultraviolettem Licht: STEIGMANN, *Koll.-Z.* **44**, 250; *C.* **1928** I, 2356

H 567, Z. 1 v. o. statt „1342,2“ lies „1324,2“.

Über die Umwandlung von Anethol in polymere Anethole s. S. 525. Geschwindigkeit der Oxydation durch Sauerstoff bei 110° und Hemmung dieser Reaktion durch Chinon und Anthrachinon: MILAS, *Pr. nation. Acad. USA.* **15**, 597, 599; *C.* **1929** II, 3100. Gibt bei Behandlung mit Blei(IV)-acetat in Eisessig bei höchstens 40° und nachfolgender Verseifung des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge α- und β-Anetholglykol (DIMROTH, SCHWEIZER, *B.* **56**, 1384). Liefert bei der Einw. von Acetpersäure bei 20° Anetholglykolmonoacetat (BÖESEKEN, ELSEN, *R.* **48**, 365). Wird durch elektrolytische Oxydation in neutraler, saurer oder alkalischer wäßriger Suspension in Anisaldehyd, Anissäure und geringe Mengen anderer Produkte übergeführt (FICHTER, CHRISTEN, *Helv.* **8**, 333). Gibt bei der

Oxydation mit Chromschwefelsäure in wäßr. Suspension in Gegenwart von Kieselgur bei 28° nicht übersteigender Temperatur oder mit Natriumchlorat in Gegenwart von Osmiumsäure in wäßr. Aceton bei 65° Anisaldehyd und wenig Anissäure (SHOESMITH, *Soc.* **123**, 2702). Geschwindigkeit der Hydrierung von unverd. Anethol in Gegenwart von Nickel bei 140° und 180°: ARMSTRONG, HILDITCH, *J. Soc. chem. Ind.* **39**, 122 T; *Pr. roy. Soc.* [A] **98**, 29; *C.* **1920** III, 406; **1921** I, 650; Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in absol. Alkohol bei 17° und 760 mm Druck: LEBEDEW, KOBLJANSKI, JAKUBTSCHIK, *Soc.* **127**, 422, 424; Ж. **56**, 275; in Gegenwart von Platinschwarz oder Palladiumschwarz in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck bei 25°: KERN, SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1149. Verlauf der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in absol. Alkohol bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur im Gemisch mit anderen ungesättigten Verbindungen: L., K., J., *Soc.* **127**, 426, 430, 431, 432; Ж. **56**, 287, 288, 297, 307, 310; L., J., Ж. **60**, 817, 827; *C.* **1928** II, 1315; L., PLATONOW, *Soc.* **1930**, 330; Ж. **61**, 2162. Anethol dehydriert Tetrahydroisochinolin beim Erhitzen in Xylol in Gegenwart von Palladiumschwarz auf 149° zu Isochinolin; analog wird Nicotin zu Nicotyrin dehydriert (AKABORI, SUZUKI, *Pr. Acad. Tokyo* **5**, 256; *C.* **1929** II, 2033). Liefert beim Behandeln mit 6 Mol Sulfurylchlorid x.x.1¹.1³-Tetrachlor-4-methoxy-1-propyl-benzol vom Schmelzpunkt 70,5° (S. 470) (DURRANS, *Soc.* **123**, 1428). Lagert beim Behandeln mit einer Lösung von Brom in mit Natriumbromid gesättigtem Methanol bei 20° nahezu 2 Atome Brom an (KAUFMANN, BARICH, *Ar.* **1929**, 3). Bei der Einw. von Brom in Kaliumbromid-Lösung entstehen Anetholdibromid und 4-Methoxy-1-[β-brom-α-oxy-propyl]-benzol, bei 90° vorwiegend die letztgenannte Verbindung (READ, REID, *Soc.* **1928**, 1489). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 18—20°: TRONOW, LADIGINA, *B.* **62**, 2846. Anethol liefert beim Erhitzen mit Sulfamidsäure auf 140—150° das Ammoniumsalz der Anethol-β-sulfonsäure (QUILICO, *R. A. L.* [6] **7**, 144; QU., FLEISCHNER, *R. A. L.* [6] **7**, 1051). Anlagerung von Rhodan s. u. Über die Reaktion von Anethol in Petroläther mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure vgl. VAN DEN DRIESSEN MAREEUW, *Pharm. Weekb.* **63**, 933; **64**, 190; *C.* **1926** II, 2098; **1927** I, 2585.

Anethol liefert mit Tetranitromethan in Gegenwart von Pyridin in Aceton unter Eiskühlung β-Nitro-anethol (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1536). Bei der Einw. von Hexanitroäthan in Gegenwart von Pyridin in Äther bei 0° und anschließendem Behandeln mit verd. Kalilauge entsteht ebenfalls β-Nitro-anethol; beim Ansäuern der alkal. Flüssigkeit werden geringe Mengen bei 92—93° schmelzender Krystalle erhalten (ALLSOP, KENNER, *Soc.* **123**, 2314). Gibt mit Bromtrinitromethan in Methanol unter Kühlung mit Eis 4-Methoxy-1-[β-brom-α-methoxy-propyl]-benzol; analog verläuft die Reaktion in Äthylalkohol und Allylalkohol (SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, LÜBKE, *B.* **55**, 2103). Wird durch Tetranitromethan oder Hexanitroäthan in siedendem Methanol in 4-Methoxy-1-[β-nitro-α-methoxy-propyl]-benzol übergeführt; in siedendem Alkohol entsteht die analoge α-Äthoxy-Verbindung (SCHMIDT, Mitarb., *B.* **55**, 1755; SCHM., BÄJEN, D.R.P. 348382; *C.* **1922** II, 1139; *Frdl.* **14**, 1416). Gibt beim Behandeln mit Rhodan in Äther (KAUFMANN, LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 143; *C.* **1923** III, 612; K., D.R.P. 404175; *C.* **1925** I, 295; *Frdl.* **14**, 369) oder in Eisessig + Tetrachlorkohlenstoff (K., *B.* **59**, 1391) sowie bei gleichzeitiger Einw. von Natriumrhodanid und Brom in Essigsäure (I. G. Farbenind., D.R.P. 484360; *C.* **1929** I, 2697; *Frdl.* **16**, 435; K., OEHRING, *B.* **59**, 193) Anetholdirhodanid; bei längerer Einw. von Rhodan in Eisessig bei 20° erfolgt die Anlagerung fast quantitativ (K., BARICH, *Ar.* **1929**, 4). Beim Behandeln mit 4-Nitro-benzoldiazoniumsulfat in Alkohol oder Eisessig unter Kühlung entstehen Anisaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] und eine in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 223—224° (Zers.) (QUILICO, FRERI, *G.* **58**, 385). Bei der Einw. von Brom und Pyridin auf Anethol unter Kühlung entsteht ein Pyridiniumsalz der Formel $[CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(CHBr\cdot CH_3)\cdot NC_5H_5]Br$ oder $[CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)\cdot NC_5H_5]Br$ (BARNETT, COOK, PECK, *Soc.* **125**, 1037).

Literatur-Übersicht über das physiologische Verhalten von Anethol: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 190. Einfluß auf die Gallensekretion: STRANSKY, *Bio. Z.* **155**, 278. Einfluß auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **146**, 389. Keimtötende Wirkung: PENFOLD, GRANT, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **58**, 121; *C.* **1926** I, 2634.

Über den Nachweis von Anethol in den Früchten des Sternanis vgl. v. LINGELSHEIM, *Ar.* **1927**, 462. Anethol gibt mit Eisessig + konz. Schwefelsäure eine gelbe, beim Erwärmen eine rotbraune Färbung (VAN DEN DRIESSEN MAREEUW, *Pharm. Weekb.* **63**, 933). Färbt sich mit Zinn(IV)-bromid in Benzol gelb (SKRAUP, FREUNDLICH, *A.* **431**, 248; vgl. STAUDINGER; BRUNNER, *Helv.* **12**, 979 Anm. 1). Gibt mit Pikrinsäure in alkal. Lösung eine rote Färbung (WEISE, TROPP, *H.* **178**, 134). Farbreaktionen mit aromatischen Aldehyden und Saccharose in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68**, 581; *C.* **1927** II, 2522; **1928** I, 1587. Über eine bei gealtertem Anethol mit Phenylhydrazin-hydrochlorid in Eisessig eintretende grüne Färbung vgl. ADLER, *Bio. Z.* **128**, 33. — Bestimmung durch Anlagerung

von Brom oder Rhodan, auch neben anderen in äther. Ölen vorkommenden Verbindungen: KAUFMANN, BARICH, *Ar.* **1929**, 1, 249. Refraktometrische Bestimmung in alkoh. Lösung: CERRUTI, *Ber. Physiol.* **35**, 579; *C.* **1926** II, 1699. — Prüfung auf Reinheit: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 31.

Methanethol, festes Dianethol $C_{20}H_{24}O_2$ (H 568). Neben anderen polymeren Anetholen beim Erwärmen von Anethol mit Zinn(IV)-chlorid in Toluol auf 100° (STAUDINGER, BRUNNER, *Helv.* **12**, 983). Beim Kochen von Anethol mit 90%iger Ameisensäure (GLICHITCH, *Bl.* [4] **35**, 1161). Durch Destillation von polymerem Anethol unter vermindertem Druck (PUXEDDU, *G.* **50** I, 151). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 133,5—134° (G.), 132° (P.). Leicht löslich in Benzol, löslich in Petroläther (G.).

Polymere Anethole, „Anisoine" $(C_{10}H_{12}O)_x$ (H 568; E I 281). Nach STAUDINGER, BRUNNER (*Helv.* **12**, 972) liegen in den früher beschriebenen polymeren Anetholen keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemische von Polymerhomologen

```
CH3·O·C6H4 CH3  / CH3·O·C6H4 CH3 \  CH3·O·C6H4 CH3
       |    |   |          |    |  |         |    |
  ....CH—CH—    \ ———————CH—CH— /x ———————CH—CH....
```

vor. Derartige Gemische entstehen auch beim Behandeln von Anethol mit Floridaerde oder mit Zinn(IV)-chlorid in Benzol (ST., *B.* **59**, 3032; ST., BR.). — Die durch Behandeln mit Zinn(IV)-chlorid erhaltenen Produkte sind feste Substanzen und haben nach kryoskopischen Bestimmungen durchschnittliche Molekulargewichte zwischen 950 und 10000. Die Verflüssigungstemperaturen der Polymerisate liegen zwischen 110° und 300°. Das Produkt mit dem niedrigsten Mol-Gew. ist löslich in Äther und Petroläther, das mit dem höchsten Mol.-Gew. unlöslich in beiden Lösungsmitteln; alle Polymeren sind in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff leicht löslich und werden durch Alkohol aus den Lösungen gefällt. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird polymeres 4-Propenyl-phenol $(C_9H_{10}O)_x$ (S. 523) erhalten. — Ausbreitung dünner Schichten polymerisierter Anethole auf Wasser: KATZ, SAMWEL, *Naturwiss.* **16**, 593; *C.* **1928** II, 963.

Anetholnitrosochlorid $C_{20}H_{24}O_4N_2Cl_2 = [CH_3{\cdot}CHCl{\cdot}CH(C_6H_4{\cdot}O{\cdot}CH_3)-]_2N_2O_2$ (H 569). Liefert in Chloroform bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure Anisaldazin (SHOESMITH, SLATER, *Soc.* **127**, 1490).

4-Methoxy-1-[β-nitro-propenyl]-benzol, 4-[β-Nitro-propenyl]-anisol, β-Nitroanethol $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3{\cdot}C(NO_2){:}CH{\cdot}C_6H_4{\cdot}O{\cdot}CH_3$ (H 570). *B.* Beim Behandeln von Anethol mit Tetranitromethan in Gegenwart von Pyridin in Aceton unter Kühlung mit Eis (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1536) oder mit Hexanitroäthan in Gegenwart von Pyridin in Äther bei 0° (ALLSOP, KENNER, *Soc.* **123**, 2314). — Krystalle (aus Petroläther).

3. ***[α-Oxy-propenyl]-benzol, 1-Oxy-1-phenyl-propen-(1), 1-Phenyl-propen-(1)-ol-(1)*** $C_9H_{10}O = C_6H_5{\cdot}C(OH){:}CH{\cdot}CH_3$ ist desmotrop mit Propiophenon, Syst. Nr. 640.

Äthylkohlensäureester, 1-[Carbäthoxy-oxy]-1-phenyl-propen-(1) $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5{\cdot}C(O{\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5){:}CH{\cdot}CH_3$ (E I 281). Vgl. dazu HALLER, BAUER, *A. ch.* [10] 1, 280.

4. ***3-Oxy-1-phenyl-propen-(1), 1-Phenyl-propen-(1)-ol-(3), γ-Phenyl-allylalkohol, Zimtalkohol, Cinnamylalkohol*** $C_9H_{10}O = C_6H_5{\cdot}CH{:}CH{\cdot}CH_2{\cdot}OH$.

a) ***Gewöhnlicher Zimtalkohol*** $C_9H_{10}O$ (H 570; E I 281). Zur Konfiguration vgl. BOURGUEL, YVON, *C. r.* **182**, 225; B., *Bl.* [4] **45**, 1083. — *V.* In Form von Estern im Harz von Xanthorrhoea hastile (FINLAYSON, *Soc.* **1926**, 2765).

B. In geringer Menge bei der Einw. von Magnesiumchlorid-äthylat $ClMg{\cdot}O{\cdot}C_2H_5$ auf Benzaldehyd in siedendem absolutem Alkohol (MEERWEIN, SCHMIDT, *A.* **444**, 228). Durch Verseifen von Cinnamylacetat mit alkoh. Alkalilauge (HILL, NASON, *Am. Soc.* **46**, 2244; BOUIS, *Bl.* [4] **41**, 1165; *A. ch.* [10] **9**, 448; BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 914). In theoretischer Ausbeute bei der Hydrierung von Zimtaldehyd in Gegenwart von Platinschwarz, Eisen(II)-chlorid und Zinkacetat in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (TULEY, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 3064). Bei der Reduktion von Zimtaldehyd mit Eisenfeile (HILL, NASON, *Am. Soc.* **46**, 2239, 2244) oder mit Eisen(II)-acetat in Gegenwart von wenig Eisenfeile (PAULY, SCHMIDT, BÖHME, *B.* **57**, 1328) in warmer verd. Essigsäure und Verseifen der Reaktionsprodukte. Zur Bildung durch Reduktion von Cinnamylidendiacetat mit Eisenfeile in verd. Essigsäure und Verseifen des Reaktionsprodukts vgl. P., SCH., B., *B.* **57**, 1327; HILL, N., *Am. Soc.* **46**, 2241. In geringer Menge neben Zimtsäure und anderen Produkten beim Schütteln einer Lösung von Zimtaldehyd in Benzol mit gepulvertem Kaliumhydroxyd bei 50° nicht übersteigender Temperatur (P., SCH., B., *B.* **57**, 1330). Bei der Einw. von mit Jod oder Jod und Kupferpulver aktiviertem Magnesium in siedendem Alkohol auf

Zimtaldehyd (BASF, D.R.P. 384351; *C.* **1924** I, 2398; *Frdl.* **14**, 132). Beim Behandeln von Zimtaldehyd mit Magnesiumchlorid-äthylat in siedendem absolutem Alkohol (MEERWEIN, SCHMIDT, *A.* **444**, 237). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid oder Äthylmagnesiumjodid auf 2 Mol Zimtaldehyd in siedendem Äther (MARSHALL, *Soc.* **127**, 2186, 2187). oder bei der Einw. von Isobutylmagnesiumbromid auf Zimtaldehyd in siedendem Äther, besser in Anisol + Petroläther bei 55° (HESS, WUSTROW, *A.* **437**, 270; vgl. MEISENHEIMER, *A.* **442**, 206). In guter Ausbeute bei längerem Aufbewahren von Zimtaldehyd mit Aluminiumäthylat in absol. Alkohol (SCHMITZ & Co., D. R. P. 432850; *C.* **1926** II, 1694; *Frdl.* **15**, 97; MEERW., SCHMIDT, *A.* **444**, 233; vgl. VERLEY, *Bl.* [4] **37**, 539) weniger gut bei längerer Einw. von Aluminiumäthylat auf Zimtaldehyd in siedendem Äther (ENDOH, *R.* **44**, 871). Neben l-Menthon bzw. Benzaldehyd beim Kochen eines Gemisches von Zimtaldehyd, l-Menthol und Aluminiumisopropylat unter 5 mm Druck oder eines Gemisches von Zimtaldehyd, Benzylalkohol und Aluminiumbenzylat unter 10—20 mm Druck (PONNDORF, *Z. ang. Ch.* **39**, 139, 142). Beim Behandeln von Zimtaldehyd mit der äquimolekularen Menge Phenylarsin (PALMER, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 1380). Beim Eindampfen der wäßr. Lösung von Trimethyl-[β-oxy-α-benzyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd und Destillieren des Rückstands unter vermindertem Druck (KARRER, HORLACHER, *Helv.* **5**, 574). — Zimtalkohol entsteht neben Zimtsäure bei der Einw. von Bact. xylinum auf Zimtaldehyd in physiologischer Kochsalz-Lösung in Gegenwart von Calciumcarbonat unter anaeroben Bedingungen bei 35—37° (MOLINARI, *Bio. Z.* **216**, 213).

Reinigung über die Verbindung mit Calciumchlorid: HILL, NASON, *Am. Soc.* **46**, 2245.

F: 34° (PONNDORF, *Z. ang. Ch.* **39**, 140), 34—35° (KARRER, HORLACHER, *Helv.* **5**, 574). Kp_{760}: ca. 256,6°; Kp_{14}: 139,4° (BRAUER bei v. RECHENBERG, *J. pr.* [2] **101**, 120). Viscosität bei 20°: (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 12). Doppelbrechung der rotierenden Flüssigkeit: V., W., *Ph. Ch.* **118**, 12; *Phys. Z.* **25**, 573; *C.* **1925** I, 617. Löslich in 2,5 Vol 50%igem Alkohol bei 15°; löslich in dem gleichen Vol. Petroläther (Kp: 80—100°) bei 56,5°; nicht völlig löslich in dem gleichen Vol. siedendem Petroläther (Kp: 42—62°) (PRINS, *R.* **42**, 26).

Zimtalkohol liefert beim Überleiten des Dampfes über Aluminiumoxyd bei 350° und Addition von Brom an die Fraktion vom Kp_{12}: 63—65° eine Verbindung $C_9H_8Br_2$ (Nadeln F: 64°) (BOUIS, *A. ch.* [10] **9**, 449; vgl. GINSBURG, *Ž. obšč. Chim.* **8**, 1029, 1041; *C.* **1939** I, 2182). Beim Überleiten von dampfförmigem Zimtalkohol über Silberasbest im Gemisch mit Luft bei 300° oder besser im Gemisch mit Sauerstoff unter 30—40 mm Druck bei 320—330° entsteht Zimtaldehyd (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* **170**, 260; **171**, 652; *Bl.* [4] **29**, 100). Liefert beim Ozonisieren in Eisessig und Behandeln des Ozonids mit Zinkstaub Benzaldehyd und Glykolaldehyd (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* **60**, 1707; FI., FELDMANN, *B.* **62**, 857). Wird beim Erhitzen mit Kupferoxyd, 1.3-Dinitro-benzol und Chinolin auf 190—195° unter Bildung von Zimtaldehyd dehydriert (ZETZSCHE, ZALA, *Helv.* **9**, 289). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel-Kieselgur in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck γ-Phenyl-propylalkohol (TANAKA, *Ch. Z.* **48**, 25; *C.* **1924** I, 1878). Unverdünnter Zimtalkohol liefert beim Hydrieren in Gegenwart von Platinschwarz bei Zimmertemperatur γ-Cyclohexyl-propylalkohol (WASER, *Helv.* **8**, 123). Geschwindigkeit der Hydrierung von Zimtalkohol und Gemischen mit anderen ungesättigten Verbindungen in Gegenwart von Platinschwarz in absol. Alkohol bei Raumtemperatur: LEBEDEW, KOBLJANSKI, JAKUBTSCHIK, *Soc.* **127**, 422, 424, 426, 431; Ж. **56**, 276, 287, 307, 309, 312; PLATONOW, *Soc.* **1930**, 330; Ж. **61**, 2162. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur entstehen Propylbenzol und γ-Phenyl-propylalkohol (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 308). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Wasser, auch in Gegenwart von anderen bromierbaren Verbindungen: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2225, 2228; FR., *Am. Soc.* **48**, 1633. Gibt bei kurzem Erhitzen mit wenig 64%iger Schwefelsäure auf 115° Dicinnamyläther (SENDERENS, *C. r.* **182**, 614). Wärmetönung bei der Einw. von Zimtalkohol auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat $IMg \cdot O \cdot C_2H_5$ in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 744. Beim Umsetzen mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Ammoniumchlorid-Lösung erhält man 2-Chlormercuri-3-oxy-1-methoxy-1-phenyl-propan (E I **16**, 568) (BILLMANN, *A.* **388** [1912], 272). Bei der Einw. von Phosgen auf eine Lösung von Zimtalkohol in Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid unterhalb 50° entsteht β-Chlor-α-phenyl-γ-butyrolacton (Syst. Nr. 2463) (PACE, *G.* **59**, 586).

Über anästhetische Wirkung vgl. HIRSCHFELDER, LUNDHOLM, NORRGARD, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **15**, 264; *C.* **1920** III, 525. Wachstumshemmende Wirkung auf Bac. tuberculosis: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 131; *C.* **1925** I, 2699. — Über die Verwendung in der Riechstoffindustrie vgl. CLEMENTE, *Riechstoffind.* **2**, 124; *C.* **1927** II, 879.

Versuche zur quantitativen Bestimmung durch Anlagerung von Brom in mit Natriumbromid gesättigtem Methanol oder von Rhodan in Eisessig bei 20°: KAUFMANN, BARICH, *Ar.* **1929**, 8, 26. Verhalten bei der Jodzahlbestimmung nach HÜBL und nach WIJS: MACLEAN, THOMAS, *Biochem. J.* **15**, 321.

Phenylurethan $C_{16}H_{15}O_2N$. F: 90—92° (PALMER, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 1380), 91—91,5° (PAULY, SCHMIDT, BÖHME, *B.* **57**, 1329).

Magnesiumchlorid-zimtalkoholat. *B.* Aus Zimtalkohol und Äthylmagnesiumchlorid in Äther (HESS, WUSTROW, *A.* **437**, 273). Farbloses Pulver. — **Magnesiumbromid-zimtalkoholat.** Farbloses Pulver (HESS, W., *A.* **437**, 260 Anm. 3). — **Verbindung mit Calciumchlorid** $3C_9H_{10}O + 2CaCl_2$. F: 157° (unkorr.) (ENDOH, *R.* **44**, 871; vgl. HILL, NASON, *Am. Soc.* **46**, 2245).

Funktionelle Derivate des gewöhnlichen Zimtalkohols.

Äthylcinnamyläther $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 571; E I 281). *B.* Beim Erhitzen von [γ-Chlor-allyl]-benzol mit absolut-alkoholischer Kalilauge auf 130—135° (BERT, *C. r.* **180**, 1505). — Kp_{22}: 127—128°. D_4^{16}: 0,970. n_D^{16}: 1,547. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Benzaldehyd und Benzoesäure.

Butylcinnamyläther $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von [γ-Chlor-allyl]-benzol mit Butylalkohol und Kaliumhydroxyd (BERT, ANGLADE, *C. r.* **189**, 645). — Gibt bei der Einw. von Natrium in absol. Alkohol in der Wärme Propylbenzol und Propenylbenzol.

Phenylcinnamyläther $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Cinnamylbromid auf Phenol in alkal. Lösung oder in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton oder auf Natriumphenolat in Methanol oder Alkohol (CLAISEN, *Z. ang. Ch.* **36**, 478; *A.* **442**, 232; CL., TIETZE, *B.* **58**, 279). — Nadeln oder Prismen. F: 66—66,5°. Kp_{13}: 190° (geringe Zersetzung). — Beim Hydrieren in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Alkohol unter 3/4 Atm. Überdruck entsteht Phenyl-[γ-phenyl-propyl]-äther (CL., T., *B.* **58**, 280; CL., *A.* **442**, 234). Lagert sich beim Kochen mit Diäthylanilin in 2-[α-Phenyl-allyl]-phenol um (CL., T.).

p-Tolylcinnamyläther $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog Phenylcinnamyläther (CLAISEN, TIETZE, *B.* **58**, 279; CL., *A.* **442**, 233). — F: 78—79°. Lagert sich beim Kochen mit Diäthylanilin in 2-[α-Phenyl-allyl]-p-kresol um (CL., T., *B.* **58**, 281).

Dicinnamyläther $C_{18}H_{18}O = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_2O$ (H 571). *B.* Bei kurzem Erhitzen von 100 g Zimtalkohol mit 2 cm^3 64%iger Schwefelsäure auf 115° (SENDERENS, *C. r.* **182**, 614). — Riecht nach Rosmarin.

Cinnamylacetat $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Cinnamylbromid und Natriumacetat in siedendem Eisessig (BOUIS, *Bl.* [4] **41**, 1164, 1165; *A. ch.* [10] **9**, 415, 448). Beim Kochen von Zimtalkohol mit Acetanhydrid (ENDOH, *R.* **44**, 874) oder beim Behandeln von Zimtalkohol mit Acetanhydrid in Pyridin (HESS, WUSTROW, *A.* **437**, 273). Beim Kochen von α-Phenyl-allylalkohol mit Acetanhydrid (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 914). Bei der Einw. von siedendem Acetanhydrid auf 4-Nitro-benzoesäure-[α-phenyl-allylester] in Gegenwart von Tetramethylammoniumacetat (BURTON, *Soc.* **1928**, 1654). Bei der Reduktion von Zimtaldehyd oder Cinnamylidendiacetat mit Eisenfeile und 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (HILL, NASON, *Am. Soc.* **46**, 2242). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{18}: 140—141° (HESS, WUSTROW, *A.* **437**, 273); Kp_{12}: 142—144° (ENDOH, *R.* **44**, 874); Kp_{10}: 139—140° (korr.) (BOUIS, *Bl.* [4] **41**, 1165; *A. ch.* [10] **9**, 448). D_4^{19}: 1,0567; n_α^{19}: 1,5369; n_D^{19}: 1,5442; n_β^{19}: 1,5592; n_γ^{19}: 1,5727 (HESS, W.). D^{22}: 1,0520; n_D^{22}: 1,5464 (BOUIS).

Cinnamylbutyrat $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. D^{15}: 1,0186; n_D^{20}: 1,5271 (KJELSBERG, MÜLLER, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **14**, 235; *C.* **1928** II, 338). — Ist durch 0,5 n-alkoh. Kalilauge leicht verseifbar (KJ., M.). Geruchseigenschaften und Verwendung in der Riechstoffindustrie: BURGER, *Riechstoffind.* **1926**, 132; *C.* **1926** II, 2124; KJ., M., *Riechstoffind.* **3**, 120; *C.* **1928** II, 1317; *Dtsch. Parf.-Ztg.* **14**, 235; M., *Parfümeur Augsb.* **2**, 43; *C.* **1928** I, 3005.

Cinnamylisobutyrat $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. D^{15}: 1,0134; n_D^{20}: 1,5243 (KJELSBERG, MÜLLER, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **14**, 235; *C.* **1928** II, 338). — Ist durch 0,5 n-alkoh. Kalilauge leicht verseifbar (KJ., M.). Geruchseigenschaften und Verwendung in der Parfümerie: BURGER, *Riechstoffind.* **3**, 18; *C.* **1928** I, 2466; KJ., M., *Dtsch. Parf.-Ztg.* **14**, 235; *Riechstoffind.* **3**, 120; *C.* **1928** II, 1317; M., *Parfümeur Augsb.* **2**, 43; *C.* **1928** I, 3005.

Cinnamylisovalerianat $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. D^{15}: 0,9985; n_D^{20}: 1,5151 (RECLAIRE, *Dtsch. Parf.-Ztg.* **10**, 190, 191; *C.* **1924** II, 2616). — Ist durch 0,5 n-alkoh. Kalilauge leicht verseifbar.

Methylcinnamylcarbonat $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtalkohol und Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von Pyridin in kaltem Chloroform (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858). — Flüssigkeit von brennendem Geschmack und angenehmem Geruch. Kp_{19}: 158—161°. n_D^{18}: 1,5356.

Äthylcinnamylcarbonat $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog Methylcinnamylcarbonat (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858). — Flüssigkeit von brennendem Geschmack und angenehmem Geruch. Kp_{16}: 164—166°. n_D^{22}: 1,5214.

Allylcinnamylcarbonat $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Analog Methylcinnamylcarbonat (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858). — Flüssigkeit von brennendem Geschmack und angenehmem Geruch. Kp_{16}: 176—178°.

b) ***Allozimtalkohol*** $C_9H_{10}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot OH$. Zur Konfiguration vgl. BOURGUEL, YVON, *C. r.* **182**, 225; B., *Bl.* [4] **45**, 1083. — *B.* Bei der Hydrierung von γ-Phenyl-propargylalkohol in Gegenwart von kolloidem Palladium in Essigester (B., Y.). — Krystallisiert bei —20° nicht. $Kp_{13,5}$: 125,5°. D^{14}: 1,045; D^{20}: 1,040. n_D^{14}: 1,573. Ist in Petroläther leichter löslich als Zimtalkohol. Besitzt angenehmen, von dem des Zimtalkohols verschiedenen Geruch. — Phenylurethan $C_{16}H_{15}O_2N$. F: 89,5°.

c) ***Substitutionsprodukte und Schwefelanalogen des Zimtalkohols.***

γ-[4-Chlor-phenyl]-allylalkohol, 4-Chlor-zimtalkohol $C_9H_9OCl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Verseifung von [4-Chlor-cinnamyl]-acetat mit alkoh. Kalilauge (BURTON, *Soc.* **1928**, 1655). — Nadeln (aus Ligroin). F: 57—58°.

[4-Chlor-cinnamyl]-acetat $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α-[4-Chlor-phenyl]-allylalkohol (S., 530) mit Acetanhydrid (BURTON, *Soc.* **1928**, 1655). — Kp_{11}: ca. 155°.

β-Chlor-γ-phenyl-allylalkohol, β-Chlor-zimtalkohol $C_9H_9OCl = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus α-Chlor-zimtaldehyd durch Einw. von Magnesiumchlorid-äthylat $ClMg\cdot O\cdot C_2H_5$ in siedendem Alkohol unter Durchleiten von Wasserstoff oder beim Kochen mit Magnesiumbenzylat und Benzylalkohol unter 11—12 mm Druck (I. G. Farbenind., D.R.P. 491404; *C.* **1930** I, 3830; *Frdl.* **16**, 149). — F: 14°. Kp_{10}: 150—157°.

γ-Phenyl-allylmercaptan, Cinnamylmercaptan $C_9H_{10}S = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung auf Cinnamylrhodanid (RIVIER, zitiert bei BILLETER, *Helv.* **8**, 337). Beim Behandeln von Dithiocarbamidsäurecinnamylester mit verd. Alkalilauge (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* **59**, 1208). — Erstarrt beim Abkühlen zu Krystallen; F: 7—8°; Kp_{18}: 124—125° (v. BR., M.). — Polymerisiert sich beim Aufbewahren oder bei der Destillation größerer Mengen (v. BR., M.). Oxydiert sich schnell an der Luft unter Bildung von Dicinnamyldisulfid (R.).

Dicinnamyldisulfid $C_{18}H_{18}S_2 = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot S)_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Cinnamylmercaptan an der Luft (RIVIER, zitiert bei BILLETER, *Helv.* **8**, 337). — Nadeln. F: 89°.

Cinnamylrhodanid $C_{10}H_9NS = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. Nadeln. Riecht nach Petersilie. F: 68,8—68,9° (RIVIER, zitiert bei BILLETER, *Helv.* **8**, 337). Zersetzt sich bei 150°.

Dithiocarbamidsäurecinnamylester, Cinnamyldithiourethan $C_{10}H_{11}NS_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Cinnamylbromid und Ammoniumdithiocarbamat in Alkohol (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* **59**, 1208). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124°.

5. ***2-Oxy-1-allyl-benzol, 2-Allyl-phenol*** $C_9H_{10}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (E I 282). *B.* Als Hauptprodukt neben Allylphenyläther und wenig 2.6-Diallyl-phenol bei der Einw. von Allylbromid auf Natriumphenolat in siedendem Benzol oder Toluol (CLAISEN, *Z. ang. Ch.* **36**, 478; *A.* **442**, 224). — $D_4^{14,35}$: 1,0262; $n_\alpha^{14,35}$: 1,5429; $n_D^{14,35}$: 1,5485; $n_\beta^{14,35}$: 1,5616; $n_\gamma^{14,35}$: 1,5735 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). Extrahierbarkeit von 2-Allyl-phenol aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347. — Liefert beim Ozonisieren in Äthylacetat und Behandeln des Ozonids mit Zinkstaub und Essigsäure 2-Oxy-phenylacetaldehyd (RINKES, *R.* **45**, 823). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig cis-1-Propyl-cyclohexanol-(2) (FUJISE, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **10**, 86; *C.* **1929** I, 2991; vgl. VAVON, ANZIANI, *Bl.* [4] **41**, 1639). Über die Addition von Brom und Jod vgl. WATERMAN, PRIESTER, *R.* **48**, 1275. Beim Behandeln mit Quecksilber(II)-acetat in wäßr. Suspension entsteht 2-[Acetoxymercuri-methyl]-cumaran (Syst. Nr. 2665); reagiert analog mit Quecksilber(II)-chlorid und Quecksilber(II)-sulfat (ADAMS, ROMAN, SPERRY, *Am. Soc.* **44**, 1788).

2-Methoxy-1-allyl-benzol, 2-Allyl-anisol, o-Esdragol $C_{10}H_{12}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (E I 282). $D_4^{14,35}$: 0,9775; $n_\alpha^{14,35}$: 1,5215; $n_D^{14,35}$: 1,5268; $n_\beta^{14,35}$: 1,5392; $n_\gamma^{14,35}$: 1,5503 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). — Liefert beim Behandeln mit Bromtrinitromethan in Methanol 2-Methoxy-1-[γ-brom-β-methoxy-propyl]-benzol (SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, *B.* **57**, 2040).

Bei der Einw. von Quecksilber(II)-acetat in Wasser entsteht β'-Acetoxymercuri-β-[2-methoxy-phenyl]-isopropylalkohol (ADAMS, ROMAN, SPERRY, *Am. Soc.* **44**, 1790).

2-Allyloxy-1-allyl-benzol, Allyl-[2-allyl-phenyl]-äther $C_{12}H_{14}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (E I 282). $D_4^{15,0}$: 0,9676; $n_\alpha^{15,0}$: 1,5219; $n_D^{15,0}$: 1,5263; $n_\beta^{15,0}$: 1,5390; $n_\gamma^{15,0}$: 1,5498 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174).

3.5-Dichlor-2-oxy-1-allyl-benzol, 4.6-Dichlor-2-allyl-phenol $C_9H_8OCl_2$, s. nebenstehende Formel (E I 282). *B.* Durch Erhitzen von nicht näher beschriebenem Allyl-[2.4-dichlor-phenyl]-äther auf 200—210° (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 99). — Beim Kochen eines bei 135° siedenden Gemisches mit absolut-methylalkoholischer Kalilauge und Äthylenglykol entsteht 3.5-Dichlor-2-oxy-1-propenyl-benzol. — Phenylurethan $C_{16}H_{13}O_2NCl_2$. F: 120°.

[Formel: Benzolring mit $CH_2\cdot CH:CH_2$, ·OH, Cl·, ·Cl]

2-Oxy-1-[β-brom-allyl]-benzol, 2-[β-Brom-allyl]-phenol $C_9H_9OBr = CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (E I 283). *B.* Zur Bildung durch Erhitzen von [β-Brom-allyl]-phenyl-äther in Dekalin auf 215° vgl. v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 265. — Gelbliches, dickflüssiges Öl von kresolähnlichem Geruch. Kp_{14}: 135°.

6. ***4-Oxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-phenol, Chavicol*** $C_9H_{10}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 571; E I 283). *V.* Findet sich vielleicht im Citronellöl von Java (FURUKAWA, *Ber. Schimmel* **1919**, 15; *C.* **1920** II, 451). — *B.* Aus 4-Allyl-phenylmagnesiumbromid in Äther durch Einw. von Sauerstoff (QUELET, *C. r.* **182**, 1285; *Bl.* [4] **45**, 265). — F: 15,8° (MCLANG, *Chem. Trade J.* **78**, 560; *C.* **1927** I, 320), 16° (PALKIN, WELLS, *Am. Soc.* **55** [1933], 1556), 16,6—16,8° (STROHL bei GRIGNARD, RITZ, *Bl.* [5] **3** [1936], 1184). Kp_{750}: 230—231° (MCLANG); Kp_{731}: 235°; Kp_{12}: ca. 120° (QU.). D^{15}: 1,0203; D^{20}: 1,0175 (MCLANG). Extrahierbarkeit von 4-Allyl-phenol aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**. 347. — Die Alkalisalze sind krystallisiert (MCLANG).

4-Methoxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-anisol, Chavicolmethyläther, Esdragol $C_{10}H_{12}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 571; E I 283). *V.* In einigen japanischen Badian-Ölen (aus Illicium religiosum) und im äther. Öl von Magnolia kobus (ANONYMUS, *Parf. mod.* **13**, 133, 134; *C.* **1920** III, 597). Im äther. Öl der Blätter und Blüten von Dictamnus albus (RUTOWSKI, WINOGRADOWA, *Trudy chim.-farm. Inst.* **1924**, Lieferung 10, S. 74, 76; *C.* **1927** II, 1762). Im äther. Öl aus dem Harzfluß von Boswellia serrata Roxb. (ROBERTS, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 487 T; *C.* **1924** I, 2641). Im Fenchelöl aus der Krim (RU., LEONOW, *Trudy chim.-farm. Inst.* **1924**, Lieferung 10, S. 66, 68; *C.* **1927** II, 1761). Im äther. Öl von Collinsonia anisata Sims (MILLER, HUNT, *J. am. pharm. Assoc.* **14**, 1098; *C.* **1926** II, 597). Im äther. Öl von Ocimum menthaefolium Hochst. (ROVESTI, *Ann. Chim. applic.* **17**, 565; *C.* **1928** I, 1106).

Kp_{760}: 215,8° [1]) (LECAT, *R.* **47**, 17), 215,6° (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** [1928], 121). Ultraviolett-Absorptionsspektrum: RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* **188**, 639. Lichtabsorption der alkoh. Lösung im Ultraviolett: DURRANS, *Perfum. essent. Oil Rec.* **12**, 371; *C.* **1922** I. 396. Bildet azeotrope Gemische mit Wasser (Kp_{760}: 99,3°; 18 Gew.-% Esdragol) und Acetamid (Kp_{760}: ca. 199,8°; ca. 76 Gew.-% Esdragol) (L.).

Liefert beim Überleiten des Dampfes über Infusorienerde bei 500° Anethol (RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* **188**, 638). Gibt beim Behandeln mit 4 Mol Sulfurylchlorid flüssiges x.x.$1^2.1^3$-Tetrachlor-4-methoxy-1-propyl-benzol (S. 470) (DURRANS, *Soc.* **123**, 1428). Beim Behandeln mit Bromtrinitromethan in Methanol erhält man 4-Methoxy-1-[γ-brom-β-methoxy-propyl]-benzol (SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, *B.* **57**, 2040). — Gibt mit Pikrinsäure in alkal. Lösung eine rote Färbung (WEISE, TROPP, *H.* **178**, 134).

4-Methoxy-1-[γ-chlor-allyl]-benzol, 4-[γ-Chlor-allyl]-anisol $C_{10}H_{11}OCl = CHCl:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und 1.3-Dichlor-propen-(1) in heißem Toluol (BERT, *C. r.* **180**, 1506). — Kp_{11}: 120°. D_4^8: 1,155. n_D^8: 1,553.

4-Methoxy-1-[β-brom-allyl]-benzol, 4-[β-Brom-allyl]-anisol $C_{10}H_{11}OBr = CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und 2.3-Dibrom-propen-(1) in Äther (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **58**, 2171). — Kp_{14}: 140—145°.

7. ***[α-Oxy-allyl]-benzol, Vinylphenylcarbinol, α-Phenyl-allylalkohol, 3-Oxy-3-phenyl-propen-(1), 1-Phenyl-propen-(2)-ol-(1)*** $C_9H_{10}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH:CH_2$ (H 572; E I 283). *B.* Zur Bildung aus Phenylmagnesiumbromid und Acrolein in Äther vgl. MOUREU, GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 1009; MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* **475**, 178. Entsteht neben anderen Produkten aus Oxymethylenacetophenon bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther unter Kühlung, beim Hydrieren der Natrium-

[1]) Die bei LECAT als Isoanethol bezeichnete Verbindung ist Esdragol; vgl. hierzu A. TSCHIRCH, Handbuch der Pharmakognosie [Leipzig 1917], Bd. II 2, S. 1190 unter Anisöl.

verbindung in Gegenwart von Nickel in Wasser und bei der Reduktion der Natriumverbindung mit Zinkstaub in Ammoniumchlorid-Lösung unter Kühlung (RUPE, MÜLLER, *Helv.* **4**, 842, 846). — Leicht bewegliches, angenehm ketonartig riechendes Öl. Kp: 214°; Kp_{11}: 92° (R., M.); Kp_{15}: 106—107° (MOU., G., *Bl.* [4] **29**, 1010). — Liefert beim Überleiten des Dampfes über Aluminiumoxyd bei 350° und Addition von Brom an die Fraktion vom Kp_{12}: 63—65° die Verbindung $C_9H_8Br_2$ (Nadeln, F: 64°), die unter diesen Bedingungen auch aus Zimtalkohol entsteht (s. S. 526) (BOUIS, *A. ch.* [10] **9**, 449; vgl. GINSBURG, *Ž. obšč. Chim.* **8**, 1029, 1041; *C.* **1939** I, 2182). Beim Ozonisieren in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung erhält man Benzoesäure, Mandelsäure und Ameisensäure (R., M.). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff auf die unverd. Substanz oder in Lösung erhält man nicht, wie H 572 angegeben, 1^1-Chlor- bzw. 1^1-Brom-1-allyl-benzol, sondern Cinnamylchlorid bzw. Cinnamylbromid (MOUREU, GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 1012; CLAISEN, *J. pr.* [2] **105**, 72; *B.* **58**, 279 Anm. 15; BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 915; MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* **475**, 178); Cinnamylbromid bildet sich auch beim Behandeln mit Phosphortribromid in Benzol auf dem Wasserbad (MOU., G., *Bl.* [4] **29**, 1010) oder in Pyridin (BOUIS, *A. ch.* [10] **9**, 446). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid Cinnamylacetat (BURTON, I., *Soc.* **1928**, 914). Liefert beim Behandeln mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung 4-Nitro-benzoesäure-[α-phenyl-allylester], beim Erwärmen mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther im Rohr auf 100° dagegen hauptsächlich Cinnamylchlorid und wenig 4-Nitro-benzoesäure-cinnamylester (MEI., SCHM.). Beim Kochen mit 4-Nitro-benzoylchlorid und Natriumacetat in Acetanhydrid entstehen Cinnamylacetat und 4-Nitro-benzoesäure-cinnamylester (BURTON, *Soc.* **1928**, 1654).

Carbamidsäure-[α-phenyl-allylester], Vinylphenylcarbinolurethan $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(CH:CH_2) \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. F: 146° (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] **27**, 861).

4-Chlor-1-[α-oxy-allyl]-benzol, α-[4-Chlor-phenyl]-allylalkohol, Vinyl-[4-chlor-phenyl]-carbinol $C_9H_9OCl = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylmagnesiumjodid und Acrolein in Äther unterhalb 0° (BURTON, *Soc.* **1928**, 1655). — Kp_{10}: 122° bis 123°. — Beim Behandeln mit Bromwasserstoff-Eisessig unter Kühlung erhält man 4-Chlor-cinnamylbromid, beim Kochen mit Acetanhydrid [4-Chlor-cinnamyl]-acetat.

8. ***[γ-Oxy-allyl]-benzol, 1-Oxy-3-phenyl-propen-(1), 1-Phenyl-propen-(2)-ol-(3), β-Benzyl-vinylalkohol*** $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot OH$ ist desmotrop mit Hydrozimtaldehyd, Syst. Nr. 640.

1-Acetoxy-3-phenyl-propen-(1), [β-Benzyl-vinyl]-acetat $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Als Hauptprodukt beim Erwärmen von [β.γ-Dibrom-propyl]-benzol mit Kaliumacetat in Alkohol (PORCHER, *Bl.* [4] **31**, 339). — Kp: ca. 240—245°. D°: 1,1018. — Addiert Brom. Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Hydrozimtaldehyd.

9. ***4-Oxy-1-isopropenyl-benzol, 4-Isopropenyl-phenol*** $C_9H_{10}O = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4-Methoxy-1-isopropenyl-benzol, 4-Isopropenyl-anisol $C_{10}H_{12}O = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 573). *B.* Bei sehr langsamer Destillation von Dimethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol im Hochvakuum (SKRAUP, FREUNDLICH, *A.* **431**, 267). — Addiert Brom in Eisessig.

10. ***1-Oxy-hydrinden, Indanol-(1)*** $C_9H_{10}O = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH(OH)}{>}CH_2$ (H 574; E I 286). *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von 22%igem wäßrigem Ammoniak auf 1-Chlor-hydrinden bei gewöhnlicher Temperatur (COURTOT, DONDELINGER, *A. ch.* [10] **4**, 235).

H 574, Z. 20—19 v. u. streiche den Satz „Wird der natronalkalischen Lösung durch Äther entzogen (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, *3994*)."

1-Phenoxy-hydrinden, Phenyl-hydrindyl-(1)-äther $C_{15}H_{14}O = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH(O \cdot C_6H_5)}{>}CH_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Kondensation von 1-Chlor-hydrinden mit Phenol oder Phenolaten in Äther oder Benzol oder ohne Lösungsmittel bei Zimmertemperatur (COURTOT, *C. r.* **187**, 663). — Viscose Flüssigkeit. Kp_8: 185—190°.

2-Chlor-1-oxy-hydrinden, Indenchlorhydrin $C_9H_9OCl = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH(OH)}{>}CHCl$.

a) Höherschmelzende Form (H 574; E I 286). *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Kochen von 1.2-Dichlor-hydrinden mit Wasser (COURTOT, FAYET, PARANT, *C. r.* **186**, 372). — F: 126° (C., F., P.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 2-Chlor-hydrindon-(1) (C., F., P.). Beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender verdünnter Schwefelsäure entsteht β-Hydrindon (HEUSLER, SCHIEFFER, *B.* **32** [1899], 31). Liefert bei der Kondensation mit p-Toluidin eine bei 115° schmelzende sekundäre Base (C., F., P.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln (aus Äther). F: 110—111°. Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 2-Chlor-hydrindon-(1). Beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender verdünnter Schwefelsäure entsteht α-Hydrindon. Liefert bei der Kondensation mit p-Toluidin eine bei 148° schmelzende sekundäre Base.

Ein 2-Chlor-1-oxy-hydrinden(?), das GOLDSCHMIDT, ENDRES, DIRSCH (*B.* **58**, 572, 575) bei der Einw. von Äthylhypochlorit auf Inden in Tetrachlorkohlenstoff bei —20° erhielten, bildet ein Öl, Kp_2: 101—102°, das sich beim Erhitzen zersetzt.

2-Brom-1-oxy-hydrinden, Indenbromhydrin $C_9H_9OBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH(OH)}>CHBr$ (H 574; E I 286). *B.* Zur Bildung bei der Einw. von Bromwasser oder Brom in Kaliumbromid-Lösung auf Inden vgl. READ, HURST, *Soc.* **121**, 2552; WALTERS, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 152 T; *C.* **1927** II, 69. Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Inden mit Bromcyan auf 80—90° und anschließenden Behandeln mit Wasserdampf (STEINKOPF, *A.* **430**, 104). Durch Schütteln von Inden mit N-Brom-acetamid in Wasser (SCHMIDT, v. KNILLING, ASCHERL, *B.* **59**, 1282). In guter Ausbeute beim Kochen von 1.2-Dibrom-hydrinden mit wäßr. Aceton (v. BRAUN, BRAUNSDORF, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 3662) oder mit Magnesiumcarbonat in wäßr. Aceton (ISHIWARA, *J. pr.* [2] **108**, 195). — F: 129—129,5° (ST.), 130° (SCHM., v. KN., A.; R., H., *Soc.* **121**, 2554), 131—132° (v. BR., BR., K.). — Wird durch Chromschwefelsäure bei 50—70° zu 2-Brom-hydrindon-(1) oxydiert (ISH.; COURTOT, FAYET, PARANT, *C. r.* **186**, 373). Bei aufeinanderfolgendem Kochen mit alkoh. Kalilauge und verd. Schwefelsäure entsteht β-Hydrindon (READ, HURST, *Soc.* **121**, 2554; WALTERS). Liefert beim Erwärmen mit Dimethylamin in Benzol auf 100° 1-Dimethylamino-2-oxy-hydrinden; reagiert analog mit Diäthylamin und Dibutylamin (v. BR., BR., K.; MARVEL, VIGNEAUD, *Am. Soc.* **46**, 2096; v. BR., WEISSBACH, *B.* **63** [1930], 3053). Bei der Kondensation mit p-Toluidin erhält man die gleiche, bei 115° schmelzende sekundäre Base, die aus höherschmelzendem 2-Chlor-1-oxy-hydrinden und p-Toluidin entsteht (C., F., P.).

2-Brom-1-methoxy-hydrinden (?) $C_{10}H_{11}OBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH(O\cdot CH_3)}>CHBr$. *B.* Beim Behandeln von Inden mit Bromtrinitromethan in Methanol, anfangs unter Kühlung, später auf dem Wasserbad (SCHMIDT, SCHUMACHER, ASMUS, *B.* **56**, 1240). — Hellgelbes Öl. Kp_2: 98° (korr.).

2-Jod-1-oxy-hydrinden, Indenjodhydrin $C_9H_9OI = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH(OH)}>CHI$. *B.* Beim Behandeln von Inden mit Jod und Quecksilber(II)-oxyd in feuchtem Äther (TIFFENEAU, ORECHOW, *C. r.* **170**, 466; *Bl.* [4] **27**, 793). — Nadeln. F: 120° (Zers.; Quecksilberbad) (T., O.). — Wird nach kurzer Zeit gelb und schließlich schwarz (T., O.). Bei der Einw. von Silbernitrat in Wasser auf die Lösung in Äther entstehen ein nicht näher beschriebenes Nitrat des trans-1.2-Dioxy-hydrindens und geringe Mengen einer jodhaltigen Verbindung vom Schmelzpunkt 108—109° (T., O.). Gibt bei der Kondensation mit p-Toluidin die gleiche bei 115° schmelzende sekundäre Base, die aus höherschmelzendem 2-Chlor-1-oxy-hydrinden und p-Toluidin entsteht (COURTOT, FAYET, PARANT, *C. r.* **186**, 373).

11. ***4-Oxy-hydrinden, Indanol-(4)*** $C_9H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (H 574). *B.* Beim Diazotieren von 4-Amino-hydrinden in verd. Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsulfat-Lösung auf 50° (GOTH, *B.* **61**, 1460). — Schmilzt bei 47—51°. Kp_{12}: 120°.

OH; CH_2, CH_2, CH_2

12. ***5-Oxy-hydrinden, Indanol-(5)*** $C_9H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (H 575). *B.* In geringer Menge beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von diazotiertem 5-Amino-hydrinden-sulfat auf dem Wasserbad (BORSCHE, JOHN, *B.* **57**, 658; vgl. BORSCHE, BODENSTEIN, *B.* **59**, 1914). Bei der Darstellung durch Kalischmelze von Hydrinden-sulfonsäure-(5) läßt sich die Ausbeute durch Zusatz von etwas Zinkstaub verbessern (B., J., *B.* **57**, 659). — F: 55° (B., J.). — Liefert bei der Einw. von 4—6 Atomen Brom in Eisessig unter Kühlung Tafeln vom F: 40—41°, die beim Aufbewahren unter Entwicklung von Bromwasserstoff in x-Dibrom-5-oxy-inden übergehen (B., J.). Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens —10° oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Behandeln der Lösung mit verd. Salpetersäure entsteht 4.6-Dinitro-5-oxy-hydrinden (B., J.). Kuppelt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in verd. Natronlauge unter Bildung von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[5-oxy-hydrinden] (Syst. Nr. 2152) (B., J.; MILLS, NIXON, *Soc.* **1930**, 2521).

HO; CH_2, CH_2, CH_2

1.2 (oder 2.3)-Dibrom-5-methoxy-hydrinden $C_{10}H_{10}OBr_2$, Formel I oder II, auf S. 532. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 5(bzw. 6)-Methoxy-inden in Chloroform (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **123**, 1506). — Blättchen (aus Alkohol). F: 100—101°.

6-Nitro-5-oxy-hydrinden $C_9H_9O_3N$, Formel III. Diese Konstitution kommt der H 575 als x-Nitro-5-oxy-hydrinden beschriebenen Verbindung zu (BORSCHE, JOHN, *B.* **57**, 657, 659; MILLS, NIXON, *Soc.* **1930**, 2513).

I. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<^{CH_2}_{CHBr}>CHBr$ II. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<^{CHBr}_{CH_2}>CHBr$ III. $HO\cdot(O_2N\cdot)C_6H_2<^{CH_2}_{CH_2}>CH_2$

4.6-Dinitro-5-oxy-hydrinden $C_9H_8O_5N_2$, Formel IV. *B.* Beim Nitrieren von 5-Oxy-hydrinden mit Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens —10° oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Behandeln der Reaktionslösung mit verd. Salpetersäure (BORSCHE, JOHN, *B.* **57**, 659). — Dunkelgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Methanol). F: 106—107°.

4.6-Dinitro-5-methoxy-hydrinden $C_{10}H_{10}O_5N_2$, Formel V. *B.* Beim Erwärmen von 5-Brom-4.6-dinitro-hydrinden mit Natriummethylat-Lösung (BORSCHE, BODENSTEIN, *B.* **59**, 1914). Aus 4.6-Dinitro-5-oxy-hydrinden und Diazomethan (B., B.). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 72°.

IV. $HO\cdot(O_2N)_2C_6H<^{CH_2}_{CH_2}>CH_2$ V. $CH_3\cdot O\cdot(O_2N)_2C_6H<^{CH_2}_{CH_2}>CH_2$ VI. $HS\cdot C_6H_3<^{CH_2}_{CH_2}>CH_2$ VII. $O_2S\left[C_6H_3<^{CH_2}_{CH_2}>CH_2\right]_2$

5-Mercapto-hydrinden $C_9H_{10}S$, Formel VI. Gelbliches, beim Abkühlen erstarrendes Öl. Kp_{754}: 254—255° (BORSCHE, POMMER, *B.* **54**, 106).

Di-hydrindyl-(5)-sulfon $C_{18}H_{18}O_2S$, Formel VII. Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 180—181° (BORSCHE, POMMER, *B.* **54**, 106). [KNOBLOCH]

3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}O$.

1. ***2-Oxy-1-α-butenyl-benzol, 2-α-Butenyl-phenol*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Methoxy-1-α-butenyl-benzol, 2-α-Butenyl-anisol $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 575). *B.* Beim Erhitzen von 2-Methoxy-1-β-butenyl-benzol mit Kalikalk auf 228° (STOERMER, CHYDENIUS, SCHINN, *B.* **57**, 77). — Kp_{12}: 106—108°. D_4^{18}: 0,9819. n_D^{18}: 1,5346.

2. ***4-Oxy-1-α-butenyl-benzol, 4-α-Butenyl-phenol*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-1-α-butenyl-benzol, 4-α-Butenyl-anisol $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 575). Kp: 245—248° (PUXEDDU, *G.* **50** I, 153). Flüchtig mit Wasserdampf.

3. ***[α-Oxy-α-butenyl]-benzol, 1-Oxy-1-phenyl-buten-(1), 1-Phenyl-buten-(1)-ol-(1)*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CH_2\cdot CH_3$, ist desmotrop mit Propylphenylketon, Syst. Nr. 640.

Äthylkohlensäureester, 1-[Carbäthoxy-oxy]-1-phenyl-buten-(1) $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5):CH\cdot CH_2\cdot CH_3$ (E I 286). Vgl. dazu HALLER, BAUER, *A. ch.* [10] **1**, 283.

4. ***[γ-Oxy-α-butenyl]-benzol, Methyl-styryl-carbinol, α-Methyl-γ-phenyl-allylalkohol, 3-Oxy-1-phenyl-buten-(1), 1-Phenyl-buten-(1)-ol-(3)*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (H 576). *B.* Zur Bildung nach KLAGES (*B.* **35** [1902], 2649; H 576) vgl. BURTON, *Soc.* **1929**, 457. Aus der Verbindung $C_{10}H_{11}OMgBr$ (s. u.) bei der Hydrolyse mit Wasser (MUSKAT, LUDEMAN, *B.* **62**, 2286). Aus dem Acetat (s. u.) bei der Hydrolyse mit überschüssiger 5%iger Natriumäthylat-Lösung (B.).

Verbindung $C_{10}H_{11}OBrMg = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot MgBr$. *B.* Aus Methylmagnesiumbromid und Zimtaldehyd bei längerem Aufbewahren in Äther (MUSKAT, LUDEMAN, *B.* **62**, 2286). — Sehr hygroskopische Krystalle mit 1 $(C_2H_5)_2O$ (aus Äther). Der Krystalläther läßt sich im Vakuum bei 80° entfernen. Die ätherfreie Substanz ist graugelb, anscheinend amorph und weniger hygroskopisch; sie nimmt Äther nicht wieder auf.

[α-Methyl-γ-phenyl-allyl]-acetat $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α-Methyl-γ-phenyl-allylalkohol oder von γ-Methyl-α-phenyl-allylalkohol mit Acetanhydrid (BURTON, *Soc.* **1929**, 457). — Kp_{15}: 141—144°. — Gibt beim Ozonisieren in Chloroform und Zersetzen des Ozonids mit siedendem Wasser Benzoesäure und Brenztraubensäure.

Trichlormethyl-styryl-carbinol, 4.4.4-Trichlor-3-oxy-1-phenyl-buten-(1) $C_{10}H_9OCl_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ (H 576). Die von DREOGLAW (Ж. **32**, 218; *C.*

1900 II, 328) durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung erhaltene γ-Phenyl-allen-α-carbonsäure ist nach ZIEGLER, SAUERMILCH (*B.* **63** [1930], 1855) wahrscheinlich ein isomeres Acetylen-Derivat.

5. ***2-Oxy-1-β-butenyl-benzol, 2-β-Butenyl-phenol, 2-Crotyl-phenol*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch längere Einw. von Crotylbromid auf Natriumphenolat in Benzol, zuletzt in der Siedehitze (CLAISEN, TIETZE, *B.* **59**, 2350). — Öl von schwachem, anhaftendem Geruch. Erstarrt bei —20° nicht. Kp: 239,5—240,5°; Kp_{18}: 117,5—118,5°. Löslich in verd. Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure 2-Methyl-chroman. — Das Phenylurethan schmilzt bei 65—66°.

2-Methoxy-1-β-butenyl-benzol, 2-β-Butenyl-anisol $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-$\beta$-Butenyl-phenol bei längerem Erhitzen mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Aceton im Rohr auf 100° (CLAISEN, TIETZE, *B.* **59**, 2351). Aus 2-[γ-Oxy-butyl]-anisol beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 150° (STOERMER, CHYDENIUS, SCHINN, *B.* **57**, 76). — Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch. Kp_{17}: 111—112° (CL., T.); Kp_{12}: 104° bis 106° (ST., CH., SCH.). D_4^{19}: 0,9721; n_D^{19}: 1,5255 (ST., CH., SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit Kalikalk auf 228° 2-α-Butenyl-anisol (S. 532) (ST., CH., SCH.).

6. ***4-Oxy-1-β-butenyl-benzol, 4-β-Butenyl-phenol, 4-Crotyl-phenol*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-1-β-butenyl-benzol, 4-β-Butenyl-anisol $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol 1-Brom-buten-(2) auf 2 Mol 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther bei 0° und folgendem Kochen (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 543). — Öl von esdragolähnlichem Geruch. Kp_{12}: 108—109°. $D_4^{19,5}$: 0,9715. n_D^{19}: 1,5229. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium in Methanol 4-Butyl-anisol.

7. ***[α-Oxy-β-butenyl]-benzol, Propenyl-phenyl-carbinol, γ-Methyl-α-phenyl-allylalkohol, 1-Oxy-1-phenyl-buten-(2), 1-Phenyl-buten-(2)-ol-(1)*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Crotonaldehyd in Äther unterhalb 0° und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis (BURTON, *Soc.* **1929**, 457). — Bewegliches Öl. Kp_{14}: 121,5—123,5°. — Liefert mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin ein bei ca. 60° schmelzendes Produkt. Das durch Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig erhaltene Bromid zersetzt sich bei der Destillation. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid [α-Methyl-γ-phenyl-allyl]-acetat (S. 532) und andere Produkte.

8. ***[α-Oxy-γ-butenyl]-benzol, Allyl-phenyl-carbinol, 4-Oxy-4-phenyl-buten-(1), 1-Phenyl-buten-(3)-ol-(1)*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (H 576; E I 287). Liefert mit Bromwasserstoff im Quarzgefäß bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht 1.4-Dibrom-1-phenyl-butan (LAFORGE, *Am. Soc.* **50**, 2474).

9. ***4-Oxy-1-[buten-(2)-yl-(2)]-benzol, 4-[α-Methyl-α-propenyl]-phenol, 2-[4-Oxy-phenyl]-buten-(2),*** p-Isobutenyl-phenol $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten aus 2.2-Bis-[4-oxy-phenyl]-butan bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (v. BRAUN, *A.* **472**, 71). — Krystalle (aus Ligroin). F: 86°. Schwer löslich in Petroläther. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° 4-sek.-Butyl-phenol. Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickelkatalysator oberhalb 200° unter Druck 1-sek.-Butyl-cyclohexanol-(4).

Acetat $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Flüssigkeit von anisartigem Geruch. Kp_{15}: 148° (v. BRAUN, *A.* **472**, 71).

10. ***2-Oxy-1-[buten-(1)-yl-(3)]-benzol, 2-[α-Methyl-allyl]-phenol, 3-[2-Oxy-phenyl]-buten-(1)*** $C_{10}H_{12}O = CH_2:CH\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. CLAISEN, TIETZE, *B.* **59**, 2345. — *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von β-Butenyl-phenyl-äther auf 200—210° (C., T.; v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 544) oder besser durch Kochen von β-Butenyl-phenyl-äther mit Diäthylanilin (C., T.). — Dickes, schwach guajacolartig riechendes Öl. Kp_{762}: 229—230°; Kp_{14}: 111—112° (C., T.); $Kp_{10,5}$: 108—112° (v. B., SCH.). D_4^{19}: 1,0066; n_D^{19}: 1,5385 (v. B., SCH.). Löslich in Alkalilaugen (v. B., SCH.; C., T.). Gibt mit Eisen(III)-chlorid eine olivgrüne Färbung (v. B., SCH.). — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure 2.3-Dimethyl-cumaran (Syst. Nr. 2366) (C., T.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 89,5—90,5° (C., T.).

2-Methoxy-1-[buten-(1)-yl-(3)]-benzol, 2-[α-Methyl-allyl]-anisol $C_{11}H_{14}O = CH_2:CH\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. CLAISEN, TIETZE, *B.* **59**, 2345. — *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 2-[α-Methyl-allyl]-phenol (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 545). — Kp_{12}: 102—105°; D_4^{19}: 0,9721; n_D^{19}: 1,5255 (v. B., SCH.).

11. ***4-Oxy-1-[β.β-dimethyl-vinyl]-benzol, 4-[β.β-Dimethyl-vinyl]-phenol, 4-Oxy-β.β-dimethyl-styrol, 2-Methyl-1-[4-oxy-phenyl]-propen-(1)*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4-Methoxy-β.β-dimethyl-styrol, 2-Methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 577). *B.* Bei der Destillation von Isopropyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol bei 10—12 mm (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **39**, 776). Durch Umsetzung von 4-Methoxy-phenylaceton mit Methylmagnesiumjodid in Äther, Destillation des entstandenen tertiären Alkohols zuerst im Vakuum und dann unter gewöhnlichem Druck und Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (LE BRAZIDEC, *Bl.* [4] **31**, 261). Durch Einw. von Isobutyraldehyd auf 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther und Destillation des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (LE B.). — Riecht schwach aromatisch und schmeckt etwas süß anisartig (LE B.). Kp_{760}: 230—232° (T., L.); Kp_{15}: 118° (LE B.). D: 1,009 (LE B.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Anissäure (LE B.). — Beim Behandeln mit Benzopersäure in Chloroform unter Kühlung erhält man α.α-Dimethyl-α'-[4-methoxy-phenyl]-äthylenoxyd (Syst. Nr. 2384) (TIFFENEAU, ORECHOW, LÉVY, *C. r.* **179**, 979; T., L.).

Nitrosit. Krystalle. F: 157—159° (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **39**, 777).

12. ***[α-Oxy-β-methyl-α-propenyl]-benzol, 1-Oxy-2-methyl-1-phenyl-propen-(1)*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C(OH):C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Isopropyl-phenyl-keton, Syst. Nr. 640.

Äthylkohlensäureester, 1-[Carbäthoxy-oxy]-2-methyl-1-phenyl-propen-(1) $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5):C(CH_3)_2$ (E I 287). Zur Bildung vgl. noch HALLER, BAUER, *A. ch.* [10] **1**, 277.

13. ***2-Oxy-1-methyl-3-propenyl-benzol, 2-Methyl-6-propenyl-phenol, 6-Propenyl-o-kresol*** $C_{10}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-6-allyl-phenol mit wäßr. Kalilauge auf 150° (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1273). — Nadeln (aus Petroläther). F: 41—42°. Kp_{12}: 113—115°. — Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Natronlauge.

CH_3
·OH
$·CH:CH·CH_3$

14. ***1-Methyl-3-[γ-oxy-propenyl]-benzol, γ-m-Tolyl-allylalkohol, 3-Methyl-zimtalkohol, 3-Oxy-1-[m-tolyl]-propen-(1), 1-m-Tolyl-propen-(1)-ol-(3)*** $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Das Acetat erhält man bei 6-stdg. Kochen von α-m-Tolyl-allylalkohol (S. 535) mit Acetanhydrid (BURTON, *Soc.* **1928**, 1656). — Bewegliches Öl. Kp_{11}: 137—140°.

[3-Methyl-cinnamyl]-acetat $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. o. — Kp_{13}: ca. 145° (BURTON, *Soc.* **1928**, 1656).

15. ***2-Oxy-1-methyl-3-allyl-benzol, 2-Methyl-6-allyl-phenol, 6-Allyl-o-kresol*** $C_{10}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (E I 287). $D_4^{15,9}$: 1,0041 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). $n_\alpha^{15,9}$: 1,5358; $n_D^{15,9}$: 1,5406; $n_\beta^{15,9}$: 1,5536; $n_\gamma^{15,9}$: 1,5649 (v. AU.). Extrahierbarkeit von 6-Allyl-o-kresol aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347. — Liefert bei rascher Oxydation mit Chromtrioxyd in Essigsäure sehr geringe Mengen 3.3'(oder 3.5')-Dimethyl-5.5'(oder 5.3')-diallyl-diphenochinon-(4.4') (Syst. Nr. 681) (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1271 Anm. 4). Beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge auf 150° erhält man 2-Methyl-6-propenyl-phenol (v. AU., W., *B.* **57**, 1273). Liefert mit Quecksilber(II)-acetat bzw. Quecksilber(II)-chlorid in Wasser 7-Methyl-2-acetoxymercuri-methyl-cumaran bzw. 7-Methyl-2-chlormercurimethyl-cumaran (MILLS, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 1846).

CH_3
·OH
$·CH_2·CH:CH_2$

16. ***4-Oxy-1-methyl-3-allyl-benzol, 4-Methyl-2-allyl-phenol, 2-Allyl-p-kresol*** $C_{10}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (E I 287). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von p-Kresolnatrium mit Allylbromid in Benzol (CLAISEN, *A.* **442**, 224; *Z. ang. Ch.* **36**, 478; D.R.P. 412169; *C.* **1925** II, 94; *Frdl.* **15**, 268). — Kp_{12}: 112° (CL., D.R.P. 412169). $D_4^{15,75}$: 1,0058 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). $n_\alpha^{15,75}$: 1,5377; $n_D^{15,75}$: 1,5425; $n_\beta^{15,75}$: 1,5557; $n_\gamma^{15,75}$: 1,5672 (v. AU.). — Die Natriumverbindung liefert mit Allylbromid in Benzol oder Toluol 4-Methyl-2.6-diallyl-phenol (CL., *Z. ang. Ch.* **36**, 478).

CH_3
$·CH_2·CH:CH_2$
OH

Allyläther $C_{13}H_{16}O = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von p-Kresolnatrium mit Allylbromid in Benzol im Ölbad (CLAISEN, *A.* **442**, 224).

17. ***1-Methyl-3-[α-oxy-allyl]-benzol, Vinyl-m-tolyl-carbinol, α-m-Tolyl-allylalkohol, 3-Oxy-3-m-tolyl-propen-(1), 1-m-Tolyl-propen-(2)-ol-(1)*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus m-Tolylmagnesiumjodid und Acrolein in Äther unterhalb 0° (BURTON, *Soc.* **1928**, 1656). — Bewegliches Öl. Kp_{11}: 115—117°. — Liefert bei 6-stdg. Kochen mit Acetanhydrid und nachfolgendem Verseifen mit alkoh. Kalilauge 3-Methyl-zimtalkohol (s. S. 534). Mit einer kalten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig erhält man 3-Methyl-cinnamylbromid.

18. ***1-Methyl-4-[γ-oxy-propenyl]-benzol, γ-p-Tolyl-allylalkohol, 4-Methyl-zimtalkohol, 3-Oxy-1-p-tolyl-propen-(1), 1-p-Tolyl-propen-(1)-ol-(3)*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von α-p-Tolyl-allylalkohol (s. u.) mit Acetanhydrid und Verseifen des Acetats mit alkoh. Kalilauge (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 915). — Tafeln (aus Ligroin). F: 51—52°.

[4-Methyl-cinnamyl]-acetat $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei 4-Methyl-zimtalkohol. — Kp_{10}: 140° (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 915).

19. ***1-Methyl-4-[α-oxy-allyl]-benzol, Vinyl-p-tolyl-carbinol, α-p-Tolyl-allylalkohol, 3-Oxy-3-p-tolyl-propen-(1), 1-p-Tolyl-propen-(2)-ol-(1)*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Behandeln von p-Tolylmagnesiumbromid mit Acrolein (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 915). — Kp_{10}: 120—122°. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und nachfolgenden Verseifen mit alkoh. Kalilauge 4-Methyl-zimtalkohol (s. o.).

20. ***5-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Oxy-tetralin, 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(1), ar. Tetrahydro-α-naphthol, Tetralol-(5), ar. α-Tetralol*** $C_{10}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (H 578; E I 290)[1]. *B.* Durch Einw. von Natrium auf eine siedende Lösung von 5.6(oder 7.8)-Dihydro-naphthol-(1) in trocknem Alkohol (ROWE, LEVIN, *Soc.* **119**, 2025). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Hydrierung von α-Naphthol in Gegenwart von Nickel-Katalysatoren unter Druck bei Temperaturen von 120—200° (SCHROETER, *A.* **426**, 88; SCH., Tetralin-Ges., D.R.P. 352720; *C.* **1922** IV, 158; *Frdl.* **14**, 457; BROCHET, CORNUBERT, *C. r.* **172**, 1499; *Bl.* [4] **31**, 1283). Bei der Einw. von Natrium auf α-Naphthol in flüssigem Ammoniak (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 965). Beim Eintragen von 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5) in 70%ige Kalilauge bei 220° und nachfolgenden Erhitzen bis 280° (SCHROETER, *A.* **426**, 151). — *Darst.* Durch Kochen von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit konz. Salzsäure oder mäßig verdünnter Schwefelsäure (J. D. RIEDEL, D.R.P. 417927; *C.* **1926** I, 235; *Frdl.* **15**, 292). — Krystalle (aus Petroläther). F: 68,5—69°; Kp_{14}: 147° (SCHROETER, *A.* **426**, 152). Ist mit überhitztem Wasserdampf unter vermindertem Druck leicht flüchtig (SCH., *A.* **426**, 91). Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2403.

OH, CH_2, CH_2, CH_2, CH_2 [Strukturformel]

Liefert bei der Druckhydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 180° trans-α-Dekalol II (S. 72) und trans-α-Dekalon (J. D. RIEDEL, D.R.P. 408664; *C.* **1925** I, 1810; *Frdl.* **14**, 463). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Eisessig cis-α-Dekalol I (S. 72) (HÜCKEL, *A.* **441**, 28). Liefert im Gemenge mit trocknem Kaliumcarbonat beim Erhitzen mit Kohlendioxyd unter 10 Atm. Druck auf 150—160° 1-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (SCHROETER, *A.* **426**, 158; vgl. BAYER & Co., D.R.P. 335602; *C.* **1921** II, 1065; *Frdl.* **13**, 331). Bei der Nitrosierung mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure entsteht 4-Nitroso-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1) (Syst. Nr. 672) (SCH., *A.* **426**, 104, 152). — Bactericide Wirkung: LOCKEMANN, ULRICH, *Desinf.* **2**, 2; *C.* **1924** I, 1811. — Über Farbreaktionen mit Eisenchlorid vgl. BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* **21** [1888], 1894; SCHROETER, *A.* **426**, 120. Gibt mit 4-Amino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1) eine intensiv blaugrüne Färbung (SCH., *A.* **426**, 154).

6-Nitro-5-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Nitro-5-oxy-tetralin, 2-Nitro-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1), 6-Nitro-tetralol-(5) $C_{10}H_{11}O_3N$, Formel I, auf S. 536 (E I 290). F: 55° (SCHROETER, *A.* **426**, 155).

8-Nitro-5-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 8-Nitro-5-oxy-tetralin, 4-Nitro-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1), 8-Nitro-tetralol-(5) $C_{10}H_{11}O_3N$, Formel II, auf S. 536. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure auf 4-Nitroso-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1) (Syst. Nr. 672) bei 40° (ROWE, LEVIN, *Soc.* **1927**, 531). — Nadeln (aus Toluol). F: 123°. Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. — Gibt gelbbraune Salze.

[1]) Vgl. a. S. 559 Anm.

6.8-Dinitro-5-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6.8-Dinitro-5-oxy-tetralin, 2.4-Dinitro-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1), 6.8-Dinitro-tetralol-(5) $C_{10}H_{10}O_5N_2$, Formel III (E I 291).

I. II. III. IV.

E I 291, Z. 5 v. o. statt „4-Nitro-ar. tetrahydro-α-naphthol" lies „4-Nitroso-ar. tetrahydro-α-naphthol (E I 7, 368)".

5-Mercapto-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Mercapto-tetralin, 5.6.7.8-Tetrahydro-thionaphthol-(1), Thiotetralol-(5), ar. Thio-α-tetralol $C_{10}H_{12}S$, Formel IV. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfochlorid-(5) durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure (v. Braun, *B.* **56**, 2341). Aus 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthylamin-(1) über das Xanthogenat (Krollpfeiffer, Mitarb., *B.* **58**, 1663). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 141—143° (v. B.).

5-Methylmercapto-tetralin, Methyl-tetralyl-(5)-sulfid $C_{11}H_{14}S = C_{10}H_{11}\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus Thiotetralol-(5) beim Behandeln mit Methyljodid oder Dimethylsulfat (v. Braun, *B.* **56**, 2341). — Kp_{12}: 158—160°. — Liefert bei der Oxydation mit der auf 12 Sauerstoffatome berechneten Menge Permanganat in alkal. Lösung als Hauptprodukt 6-Methylsulfon-2-carboxy-phenylglyoxylsäure (Syst. Nr. 1455).

[Tetralyl-(5)-mercapto]-essigsäure, S-[Tetralyl-(5)]-thioglykolsäure $C_{12}H_{14}O_2S = C_{10}H_{11}\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5.6.7.8-Tetrahydro-thionaphthol-(1) beim Behandeln mit Chloressigsäure in 2 n-Natronlauge (Schroeter, *A.* **426**, 118; Tetralin-Ges., D.R.P. 336615; *C.* **1921** IV, 125; *Frdl.* **13**, 323). — Blättchen (aus Benzol). F: 133—135° [1]). — Ammoniumsalz. Öl. Leicht löslich in Wasser.

β-[Tetralyl-(5)-mercapto]-propionsäure $C_{13}H_{16}O_2S = C_{10}H_{11}\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiotetralol-(5) und β-brom-propionsaurem Natrium in alkal. Lösung beim Erwärmen (Krollpfeiffer, Mitarb., *B.* **58**, 1663). — Blättchen (aus Benzol oder Benzol + Ligroin). Schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 95°. — Liefert beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure 7.8-Tetramethylen-4-thio-chromanon (Syst. Nr. 2464).

21. ***6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Oxy-tetralin, 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(2), ar. Tetrahydro-β-naphthol, Tetralol-(6), ar. β-Tetralol*** $C_{10}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (H 579; E I 291). *B.* Bei der Einw. von Natrium auf β-Naphthol in flüssigem Ammoniak, neben Tetralol-(2) (White, Morrison, Anderson, *Am. Soc.* **46**, 966). Entsteht neben Tetralol-(2) und anderen Produkten in je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Mengen bei der Druckhydrierung von β-Naphthol in Gegenwart von Nickel bei erhöhten Temperaturen (Hückel, *A.* **441**, 18; Brochet, Cornubert, *C. r.* **172**, 1500; *Bl.* [4] **31**, 1283) oder beim Überleiten von β-Naphthol und Wasserstoff über Nickel bei 135—140° (Nishimatsu, Kimura, Sexagint, Festschrift für Y. Osaka [Kyoto 1927], S. 219; *C.* **1928** I, 2369). Bildet sich als Hauptprodukt bei der Druckhydrierung von β-Naphthol in Eisessig in Gegenwart von wenig kolloidem Platin bei 40—50° (H., *A.* **451**, 117). Zur Bildung aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6) durch Kalischmelze vgl. noch Schroeter, *A.* **426**, 119. Beim Kochen von 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6) mit Salzsäure (Sch.). Beim Kochen von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(2)-sulfonsäure-(3) mit rauchender Salzsäure (J. D. Riedel, D.R.P. 417927; *C.* **1926** I, 236; *Frdl.* **15**, 292). — F: 61° (Sabetay, *Bl.* [4] **45**, 535), 61—62° (J. D. Riedel, D.R.P. 417927), 61,5—62,5° (Schroeter, *A.* **426**, 120), 62° (Thoms, Kross, *Ar.* **1927**, 340). Kp_{12}: 148° (Sch., *A.* **426**, 120). Leicht flüchtig mit überhitztem Wasserdampf unter vermindertem Druck (Sch., *A.* **426**, 91). 1 Liter kaltes Wasser löst 1,5 g, heißes Wasser erheblich mehr; schwer löslich in eiskaltem Petroläther, leicht in Tetrachlorkohlenstoff, sehr leicht in den übrigen Lösungsmitteln; löst sich in 2 n-Natronlauge in der Kälte, in stärkeren Laugen nur in der Wärme und scheidet sich aus den konz. Lösungen als Natrium- bzw. Kaliumverbindung aus (Sch., *A.* **426**, 120). Dampfdruck, Viscosität und Oberflächenspannung der

---

[1]) Dieser Schmelzpunkt wurde von Schroeter, Schrauth (D. R. P. 299604; *C.* **1920** II, 447; *Frdl.* **13**, 325) irrtümlich der S-[Tetralyl-(6)]-thioglykolsäure zugeschrieben.
[Beilstein-Redaktion.]

binären Gemische mit Äthylalkohol und Aceton bei 18°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, MAYER, *M.* **45**, 450, 454.

Ist in reinem Zustand luft- und lichtbeständig (SCHROETER, *A.* **426**, 120). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Eisessig cis-β-Dekalol I (S. 73) (HÜCKEL, *A.* **441**, 16). Bei der Hydrierung in Gegenwart eines Eisen, Nickel und Kupfer enthaltenden Katalysators bei 180° in Tetralin unter Druck erhält man cis-β-Dekalol I neben wenig β-Dekalon (J. D. RIEDEL A.-G., D.R.P. 408664; *C.* **1925** I, 1810; *Frdl.* **14**, 463). Liefert in Gegenwart von kolloidem Platin in fast neutraler Lösung bei 40—50° unter 2—3 Atm. Druck cis- und trans-Dekalin, cis-β-Dekalol I, cis-β-Dekalol II (S. 74) und trans-β-Dekalol II (S. 74) (H., *A.* **441**, 16; **451**, 112, 118). Die trockne Kaliumverbindung oder eine Mischung von Tetralol-(2) mit trocknem Kaliumcarbonat liefert beim Erhitzen mit Kohlendioxyd unter Druck auf 160—170° 3-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (SCHROETER, *A.* **426**, 147, 148; Tetralin-Ges., D.R.P. 357663; *C.* **1922** IV, 761; *Frdl.* **14**, 465). Gibt in Tetrachlorkohlenstoff mit 1 Mol Brom 5-Brom-tetralol-(6), mit 2 Mol Brom 5.7-Dibrom-tetralol-(6) (SCH., *A.* **426**, 124, 126; JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 250; *C.* **1929** II, 573). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(2)-sulfonsäure-(3) (SCH., *A.* **426**, 122). Sulfuriert man Tetralol-(6) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und erwärmt die mit Wasser verd. Lösung mit Salpetersäure (D: 1,4) auf 50°, so entsteht 5.7-Dinitro-tetralol-(6) in fast quantitativer Ausbeute (SCH., *A.* **426**, 142; Tetralin-Ges., D.R.P. 326486; *C.* **1921** II, 72; *Frdl.* **13**, 319). Gibt bei der Einw. von Tetranitromethan bei Gegenwart von Pyridin oder Kaliumäthylat in Alkohol unter Eiskühlung geringe Mengen 7-Nitro-tetralol-(6), beim Schütteln mit Stickstoffdioxyd in Benzol-Petroläther-Lösung unter Eis-Kochsalz-Kühlung 7-Nitro-tetralol-(6) und 5.7-Dinitro-tetralol-(6), gelegentlich auch gelbe Nadeln eines Nitroderivats vom Schmelzpunkt 77° (THOMS, KROSS, *Ar.* **1927**, 339, 345). Liefert beim Erhitzen mit Cyclohexanol in Gegenwart von Zinkchlorid 3-Cyclohexyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2) (ALBERTI, *A.* **450**, 316). Liefert mit Blausäure und Zinkchlorid oder mit Zinkcyanid in äther. Lösung beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff 1 (oder 3)-Formyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2) (TH., K., *Ar.* **1927**, 343). Mit Benzoldiazonium-chlorid erhält man 1-Benzolazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2); in einem Fall entstand daneben ein isomeres Benzolazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2) (SCHROETER, *A.* **426**, 134).

Gibt entgegen den Angaben von BAMBERGER, KITSCHELT (*B.* **23** [1890], 886; H **6**, 579) mit Eisenchlorid in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung keine Färbung (SCHROETER, *A.* **426**, 120; THOMS, KROSS, *Ar.* **1927**, 340; SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 535). — Bactericide Wirkung: SCH., *A.* **426**, 120; LOCKEMANN, ULRICH, *Desinf.* **2**, 2; *C.* **1924** I, 1811.

Verbindung mit Oxalsäure $2C_{10}H_{12}O + C_2H_2O_4$. Krystalle. F: 155° (FEIGL, KOBILIANSKY, *B.* **58**, 1486). Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt. — Verbindung mit Dimethyloxalat $2C_{10}H_{12}O + C_4H_6O_4$. Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 147° (F., K.). Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt. — Verbindung mit Diphenyloxalat $2C_{10}H_{12}O + C_{14}H_{10}O_4$. Krystalle. F: 122° (F., K.). Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt.

6-Methoxy-tetralin, Methyl-tetralyl-(6)-äther $C_{11}H_{14}O = C_{10}H_{11}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Tetralol-(6) durch Einw. von Dimethylsulfat auf die Lösung in 2 n-Natronlauge, beim Behandeln mit Methylchlorid im Autoklaven oder beim Durchleiten von Methylbromid durch die alkal. Lösung (SCHROETER, *A.* **426**, 121). Durch Hydrierung von β-Naphthol-methyläther in Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung unter 2—3 Atm. Druck bei 40—90° (HÜCKEL, *A.* **451**, 120). — Angenehm riechendes Öl. Kp: 250° (AGFA, D.R.P. 358400; *C.* **1922** IV, 956; *Frdl.* **14**, 625); Kp_{20}: 136—140° (H.); Kp_{11}: 129—131° (SCH.). — Beim Behandeln mit dem gleichen Gewicht Chromsäure in Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhält man 6-Methoxy-tetralon-(1) (J. D. RIEDEL, D.R.P. 397150; *C.* **1924** II, 1405; *Frdl.* **14**, 460). Wird beim Kochen mit 66%iger Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung zu Tetralol-(6) verseift (H.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 6-Methoxy-tetralin-sulfonsäure-(7) (SCH.).

6-Äthoxy-tetralin, Äthyl-tetralyl-(6)-äther $C_{12}H_{16}O = C_{10}H_{11}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von Tetralol-(6)-natrium mit Äthyljodid oder Äthylbromid in Alkohol (THOMS, KROSS, *Ar.* **1927**, 342). — Öl. Kp_{15}: 132—133°; Kp_{11}: 129°. D_{20}^{20}: 1,008.

Vinyl-tetralyl-(6)-äther $C_{12}H_{14}O = C_{10}H_{11}\cdot O\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Bei der Wasserdampfdestillation einer alkal. Lösung von Dimethyl-phenyl-{β-[tetralyl-(6)-oxy]-äthyl}-ammoniumhydroxyd (Syst. Nr. 1602) (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **53**, 1404). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{11}: 121—122°.

Allyl-tetralyl-(6)-äther $C_{13}H_{16}O = C_{10}H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. Öl von angenehmem Geruch. Kp_{22}: 158—161° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **53**, 1404).

[Tetralyl-(6)-oxy]-acetaldehyd $C_{12}H_{14}O_2 = C_{10}H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen des Diäthylacetals (s. u.) mit verd. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Essigsäure (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1167). — Kp_7: 150—151°. Riecht angenehm.

Diäthylacetal $C_{16}H_{24}O_3 = C_{10}H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Tetralol-(6) mit Chloracetal und Kaliumhydroxyd in Gegenwart von Kupfer (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1167). — Viscose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_8: 172—174°. D^{20}: 1,043. n_D^{20}: 1,5114.

Semicarbazon $C_{13}H_{17}O_2N_3 = C_{10}H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 168,5° (Maquennescher Block) (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1167).

[Tetralyl-(6)-oxy]-aceton $C_{13}H_{16}O_2 = C_{10}H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von Tetralol-(6)-natrium mit Chloraceton in Xylol oder Benzol (THOMS, KROSS, *Ar.* **1927**, 343), besser beim Erhitzen von 1 Mol Tetralol-(6) mit 1 Mol Chloraceton und 1 Mol Kaliumhydroxyd bei Gegenwart von Kupferpulver (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 535). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 37,5° (S.). Kp_5: 154—155° (S.). — Schmeckt bitter, riecht angenehm (S.). — Das 4-Nitro-phenylhydrazon beginnt bei 118° unter Schwärzung zu sintern (TH., K.).

Semicarbazon $C_{14}H_{19}O_2N_3 = C_{10}H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 167° (THOMS, KROSS, *Ar.* **1927**, 343), 172° (Maquennescher Block) (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 536). Löslich in heißem Methanol, heißem Alkohol, kaltem Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser (S.).

6-Acetoxy-tetralin, Tetralyl-(6)-acetat $C_{12}H_{14}O_2 = C_{10}H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Tetralol-(6) beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure (SCHROETER, *A.* **426**, 121). — Viscoses Öl. Kp_{14}: 158°.

Oxalsäure-di-tetralyl-(6)-ester, Ditetralyl-(6)-oxalat $C_{22}H_{22}O_4 = [C_{10}H_{11}\cdot O\cdot CO-]_2$. *B.* Aus Tetralol-(6) und Oxalsäure bei der Einw. von Phosphoroxychlorid in Pyridin unter Kühlung (FEIGL, KOBILIANSKY, *B.* **58**, 1487). — Krystalle (aus Eisessig). F: 149°.

Kohlensäure-di-tetralyl-(6)-ester, Ditetralyl-(6)-carbonat $C_{21}H_{22}O_3 = (C_{10}H_{11}\cdot O)_2CO$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine wäßr. Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes von Tetralol-(6) (THOMS, KROSS, *Ar.* **1927**, 342; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 414261; *C.* **1925** II, 615; *Frdl.* **15**, 1714) oder beim Eintragen des Natriumsalzes in eine Lösung von Phosgen in Benzol (TH., K.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 111° (TH., K.), 119° (Chem. Fabr. v. HEYDEN), ca. 106° (I. G. Farbenind., D.R.P. 508094; *Frdl.* **17**, 682). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Äther, löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Aceton (Chem. Fabr. v. HEYDEN); löslich in Alkohol und Benzol (TH., K.; Chem. Fabr. v. HEYDEN) und in fetten Ölen (TH., K.).

Carbamidsäure-tetralyl-(6)-ester, Tetralyl-(6)-carbamat $C_{11}H_{13}O_2N = C_{10}H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt Tetralol-(6) mit Phosgen in Benzol in Gegenwart von Dimethylanilin und läßt die Lösung des entstandenen Chlorids in Benzol in eine gekühlte Ammoniak-Lösung einfließen (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 414261; *C.* **1925** II, 615; *Frdl.* **15**, 1714). — Blättchen (aus Alkohol). F: 150°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und in Chloroform und Äther, ziemlich leicht löslich in Benzol, leicht in Aceton.

5-Brom-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Brom-6-oxy-tetralin, 1-Brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2), 5-Brom-tetralol-(6) $C_{10}H_{11}OBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol Tetralol-(6) und 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff (SCHROETER, *A.* **426**, 124). Beim Kochen von 5-Brom-6-oxy-tetralin-sulfonsäure-(7) mit konz. Salzsäure (SCH.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 74°; Kp_{12}: 160° (SCH.). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Ligroin; leicht löslich in Natronlauge (SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 5-Brom-6-oxy-tetralin-sulfonsäure-(7) (SCH.). — Bactericide Wirkung: SCH.; LOCKEMANN, ULRICH, *Desinf.* **2**, 4; *C.* **1924** I, 1811.

5.7-Dibrom-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5.7-Dibrom-6-oxy-tetralin, 1.3-Dibrom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2), 5.7-Dibrom-tetralol-(6) $C_{10}H_{10}OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol Tetralol-(6) und etwas mehr als 2 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff (SCHROETER, *A.* **426**, 126; JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 250; *C.* **1929** II, 573). Aus 6-Oxy-tetralin-sulfonsäure-(7) oder 5-Brom-6-oxy-tetralin-sulfonsäure-(7) beim Behandeln mit 2 bzw. 1 Mol Brom in Wasser (SCH.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 37°; Kp_{15}: 198—201° (SCH.). Leicht löslich in Natronlauge (SCH.). — Liefert bei der Einw. von etwas mehr als 2 Mol Brom auf dem Wasserbad und nachfolgendem Erhitzen auf 180—185° 3.6-Dibrom-naphthol-(2) und 3.7-Dibrom-

naphthol-(2) (JAKEŠ). — Bactericide Wirkung: SCH.; LOCKEMANN, ULRICH, *Desinf.* **2**, 4; *C.* **1924** I, 1811.

[5.7-Dibrom-tetralyl-(6)]-acetat $C_{12}H_{12}O_2Br_2 = C_{10}H_9Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5.7-Dibrom-tetralol-(6) beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure (SCHROETER, *A.* **426**, 127). — Krystalle (aus Alkohol). F: 87° (SCH.). — Liefert bei der Einw. von 2 Mol Brom und nachfolgendem Erhitzen auf 200—210° 3.6-Dibrom-naphthol-(2) und 3.7-Dibrom-naphthol-(2); bei Einw. von überschüssigem Brom und nachfolgendem Erhitzen erhält man 1.3.6-Tribrom-naphthol-(2) (JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 255; *C.* **1929** II, 573).

7-Nitro-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Nitro-6-oxy-tetralin, 3-Nitro-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2), 7-Nitro-tetralol-(6) $C_{10}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Tetralol-(6) bei der Einw. von Tetranitromethan bei Gegenwart von Pyridin oder Kaliumalkoholat in Alkohol bei Eiskühlung, besser beim Schütteln mit Stickstoffdioxyd in einem Gemisch von 4 Tln. Benzol und 1 Tl. Petroläther unter Kühlung mit Kältemischung (THOMS, KROSS, *Ar.* **1927**, 345). Neben 6.7-Dinitro-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin durch Umsetzung von diazotiertem 7-Nitro-6-amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin mit Natriumnitrit und Kupferpulver (CHUDOŽILOV, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 304; *C.* **1929** II, 738). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff), gelbe Nadeln (aus Essigsäure oder Methanol). F: 88—89° (TH., K.), 83—84° (CH.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (TH., K.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (TH., K.). Löslich in verd. Alkalilaugen mit ziegelroter Farbe (TH., K.). — Wird durch Zinn und Salzsäure zu 7-Amino-tetralol-(6) reduziert (TH., K.).

HO·, O₂N· / CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ (Formel)

[7-Nitro-tetralyl-(6)]-acetat $C_{12}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 7-Nitro-tetralol-(6) und Acetylchlorid in Pyridin (THOMS, KROSS, *Ar.* **1927**, 339). — Hellgelbe Krystalle. F: 100°.

5-Chlor-7-nitro-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Chlor-7-nitro-6-oxy-tetralin, 1-Chlor-3-nitro-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2), 5-Chlor-7-nitro-tetralol-(6) $C_{10}H_{10}O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(2)-sulfonsäure-(3) und Versetzen der Lösung mit Salpetersäure (SCHROETER, *A.* **426**, 129). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 96°.

5-Brom-7-nitro-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Brom-7-nitro-6-oxy-tetralin, 1-Brom-3-nitro-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2), 5-Brom-7-nitro-tetralol-(6) $C_{10}H_{10}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2)-sulfonsäure-(3) in verd. Schwefelsäure beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) (SCHROETER, *A.* **426**, 128). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. — Liefert mit Zinn(II)-chlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther neben 1-Brom-3-amino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2) auch 3-Amino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2). — Natriumsalz. Rote Blätter. Die Lösung des Salzes färbt Wolle mit leuchtend orangerotem Ton, der beim Behandeln mit Mineralsäuren in Gelb umschlägt.

5-Brom-7-nitro-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Brom-7-nitro-6-methoxy-tetralin $C_{11}H_{12}O_3NBr = O_2N \cdot C_{10}H_9Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-7-nitro-tetralol-(6)-natrium in Toluol beim Kochen mit überschüssigem Dimethylsulfat (SCHROETER, *A.* **426**, 129). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 64°.

5.7-Dinitro-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5.7-Dinitro-6-oxy-tetralin, 1.3-Dinitro-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2), 5.7-Dinitro-tetralol-(6) $C_{10}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man sulfuriert Tetralol-(6) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und behandelt die mit Wasser verd. Lösung mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 50° (SCHROETER, *A.* **426**, 95, 142; Tetralin-Ges., D.R.P. 326486; *C.* **1921** II, 72; *Frdl.* **13**, 319). Beim Schütteln von Tetralol-(6) mit Stickstoffdioxyd in einem Gemisch von 4 Tln. Benzol und 1 Tl. Petroläther unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (THOMS, KROSS, *Ar.* **1927**, 346). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (TH., K.), 141° (SCH.). Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und wäßr. Alkalien (TH., K.). — Verpufft beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Flammenerscheinung (SCH.). — Ammoniumsalz. Citronengelbe Nadeln (SCH.). — Natriumsalz. Orangegelbe Nadeln. Verpufft beim Erhitzen auf 180—190° sehr heftig. Färbt sich beim Trocknen bei 100—105° ziegelrot (SCH.). — Kaliumsalz. Verhält sich wie das Natriumsalz (SCH.). — Bariumsalz. Orangegelbes Pulver. Verändert seine Farbe beim Erhitzen nicht und brennt beim Erhitzen auf dem

Platinblech ruhig ab (SCH.). — Bleisalz. Zeigt die gleichen Eigenschaften wie das Bariumsalz (SCH.).

Methyläther, 5.7-Dinitro-6-methoxy-tetralin $C_{11}H_{12}O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_9 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5.7-Dinitro-tetralol-(6)-natrium mit Dimethylsulfat in Toluol (SCHROETER, *A.* **426**, 144). — Nadeln (aus Methanol). F: 86,5°. Verpufft beim Erhitzen. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und alkoh. Salzsäure je nach den Bedingungen 1-Nitro-3-amino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2)-methyläther oder 1.3-Diamino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2)-methyläther. Die letztgenannte Verbindung entsteht auch bei der Hydrierung mit Nickel unter Druck bei 120° in Tetralin-Lösung.

[5.7-Dinitro-tetralyl-(6)]-acetat $C_{12}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5.7-Dinitro-tetralol-(6) und Acetylchlorid in Pyridin (THOMS, KROSS, *Ar.* **1927**, 339). — Hellgelbe Krystalle. F: 157°.

6-Mercapto-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Mercapto-tetralin, 5.6.7.8-Tetrahydro-thionaphthol-(2), Thiotetralol-(6), ar. Thio-β-tetralol $C_{10}H_{12}S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfochlorid-(6) durch Reduktion mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure (SCHROETER, *A.* **426**, 118; Tetralin-Ges., D.R.P. 336615; *C.* **1921** IV, 125; *Frdl.* **13**, 323). — Öl. Kp_{14}: 146—148° (SCH.). — Liefert beim Durchleiten von Luft durch die ammoniakalisch-alkoholische Lösung Ditetralyl-(6)-disulfid (Tetralin-Ges., D.R.P. 336615; *C.* **1921** IV, 125; *Frdl.* **13**, 323). — Quecksilbersalz. Krystalle (SCH.; Tetralin-Ges.).

HS, CH_2, CH_2, CH_2, CH_2

6-Methylmercapto-tetralin, Methyl-tetralyl-(6)-sulfid $C_{11}H_{14}S = C_{10}H_{11} \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Thiotetralol-(6) und Methyljodid in alkal. Lösung (v. BRAUN, *B.* **56**, 2341). — Fast geruchloses Öl. Kp_{10}: 158—159°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat erst in alkal., dann in saurer Lösung 4-Methylsulfon-phthalsäure (Syst. Nr. 1140).

Phenyl-tetralyl-(6)-sulfon $C_{16}H_{16}O_2S = C_{10}H_{11} \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H. MEYER, *A.* **433**, 346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78°.

[4-Chlor-phenyl]-tetralyl-(6)-sulfon $C_{16}H_{15}O_2ClS = C_{10}H_{11} \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6) und Chlorbenzol-Dampf bei 160° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers oder weniger gut aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid und Chlorbenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H. MEYER, *A.* **433**, 347). — Nadeln. F: 136°.

p-Tolyl-tetralyl-(6)-sulfon $C_{17}H_{18}O_2S = C_{10}H_{11} \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6) und Toluol-Dampf bei 140—150° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers oder aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H. MEYER, *A.* **433**, 346). — Blättchen (aus 75%igem Alkohol). F: 112°.

[2.4-Dimethyl-phenyl]-tetralyl-(6)-sulfon, asymm.-m-Xylenyl-tetralyl-(6)-sulfon $C_{18}H_{20}O_2S = C_{10}H_{11} \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2.4}$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6) und m-Xylol-Dampf bei 160—170° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers oder aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid und m-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H. MEYER, *A.* **433**, 346). — Rhomben (aus Alkohol). F: 78°.

[2.5-Dimethyl-phenyl]-tetralyl-(6)-sulfon, p-Xylenyl-tetralyl-(6)-sulfon $C_{18}H_{20}O_2S = C_{10}H_{11} \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2.5}$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6) und p-Xylol-Dampf bei 160—170° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers oder aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid und p-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H. MEYER, *A.* **433**, 346). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115°.

[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-tetralyl-(6)-sulfon, Mesityl-tetralyl-(6)-sulfon $C_{19}H_{22}O_2S = C_{10}H_{11} \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3^{2.4.6}$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid und Mesitylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H. MEYER, *A.* **433**, 347). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°.

Di-tetralyl-(6)-sulfon $C_{20}H_{22}O_2S = (C_{10}H_{11})_2SO_2$. *B.* Durch Überleiten von Tetralin-Dampf über auf 220° erhitzte Schwefelsäure unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers oder durch Kondensation von 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid mit Tetralin in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H. MEYER, *A.* **433**, 342). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135°.

[Tetralyl-(6)-mercapto]-essigsäure, S-[Tetralyl-(6)]-thioglykolsäure $C_{12}H_{14}O_2S = C_{10}H_{11} \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiotetralol-(6) beim Behandeln mit Chloressigsäure in natron-

alkalischer Lösung (SCHROETER, *A.* **426**, 117; Tetralin-Ges., D.R.P. 336615; *C.* **1921** IV, 125; *Frdl.* **13**, 323). — Nadeln (aus Benzol). F: 78—80° (SCH.). — Gibt beim Mischen mit rauchender Schwefelsäure (30% SO_3), Eintragen in Eiswasser und kurzen Kochen der wäßr. Lösung Oktahydro-dibenzothioindigo-disulfonsäure (Syst. Nr. 2906) (SCH.). — Ammonium-salz. Krystallblätter. Schwer löslich in wäßr. Ammoniak (SCH.; Tetralin-Ges.).

β-[Tetralyl-(6)-mercapto]-propionsäure $C_{13}H_{16}O_2S = C_{10}H_{11}\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Mercapto-tetralin und β-brom-propionsaurem Natrium in warmer 2n-Natronlauge (KROLLPFEIFFER, SCHULTZE, *B.* **56**, 1822). — Krystalle. Schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 76° (K., SCH.). Kp_{12}: 237° (K., SCH.). — Liefert beim Aufbewahren in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur wahrscheinlich ein Gemisch von 5.6- und 6.7-Tetramethylen-1-thio-chromanon (K., SCH.; K., Mitarb., *B.* **58**, 1664).

Ditetralyl-(6)-disulfid $C_{20}H_{22}S_2 = [C_{10}H_{11}\cdot S-]_2$. *B.* Beim Durchleiten von Luft durch eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung von 6-Mercapto-tetralin (Tetralin-Ges., D.R.P. 336615; *C.* **1921** IV, 125; *Frdl.* **13**, 323; vgl. SCHROETER, SCHRAUTH, D.R.P. 299604; *C.* **1920** II, 447; *Frdl.* **13**, 325). — F: 66° (v. BRAUN, *B.* **56**, 2341).

22. ***1-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Oxy-tetralin, 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthol-(1), ac. Tetrahydro-α-naphthol, Tetralol-(1), ac. α-Tetralol*** $C_{10}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Naphthol bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei ca. 130° unter 15 Atm. Druck in 85%iger Ausbeute, neben Tetralol-(5) (BROCHET, CORNUBERT, *C. r.* **172**, 1499; *Bl.* [4] **31**, 1282; vgl. a. SCHROETER, THOMAS, *H.* **101**, 266 Anm. 4). Aus α-Tetralon durch Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther oder absol. Alkohol unter Durchleiten von Kohlendioxyd (SCHROETER, D.R.P. 346948; *C.* **1922** II, 1141; *Frdl.* **14**, 492; vgl. STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 57). — Eigenartig riechendes Öl. Kp_{17}: 139—140° (B., C.); Kp_{12-13}: 132—134° (ST., R.). D_4^{17}: 1,0896; n_D^{17}: 1,5671 (B., C.). Zeigt anormale Dispersion (B., C.). — Bräunt sich an der Luft (B., C.). Ist im Hochvakuum unzersetzt destillierbar, zerfällt beim Destillieren unter gewöhnlichem oder schwach vermindertem Druck in 1.2-Dihydro-naphthalin und Wasser (SCH.). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig cis-α-Dekalol I (S. 72), cis-Dekalin und etwas trans-Dekalin (HÜCKEL, *A.* **441**, 28).

Formel: C_6H_4-Ring mit CH(OH)·CH₂·CH₂·CH₂ (CH(OH)—CH$_2$, CH$_2$—CH$_2$)

Das Phenylurethan schmilzt bei 121° (BROCHET, CORNUBERT, *C. r.* **172**, 1500; *Bl.* [4] **31**, 1282), 121,5° (SCHROETER, D.R.P. 346948; *C.* **1922** II, 1141; *Frdl.* **14**, 492), 121° bis 122° (STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 57).

1-Äthoxy-tetralin, Äthyl-tetralyl-(1)-äther $C_{12}H_{16}O = C_6H_4\langle{}^{CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2}_{CH_2\text{———}CH_2}$. *B.* Aus frisch destilliertem 2-Brom-1-äthoxy-tetralin beim Behandeln mit Magnesium in Äther (Tetralin-Ges., D.R.P. 335477; *C.* **1921** II, 1063; *Frdl.* **13**, 328). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp_{19}: ca. 103—115°.

2-Chlor-1-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2-Chlor-1-oxy-tetralin, 2-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(1), 2-Chlor-tetralol-(1) $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_4\langle{}^{CH(OH)\cdot CHCl}_{CH_2\text{——}CH_2}$. *B.* Beim Schütteln von 1.2-Dihydro-naphthalin mit unterchloriger Säure (STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 52). — Sehr spröde Nadeln (aus Petroläther). F: 92° (ST., R.). Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser und Petroläther (ST., R.). — Liefert mit Piperidin auf dem Wasserbad 1-Piperidino-tetralol-(2) (ST., R., *B.* **54**, 62 Anm.; vgl. dazu v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* **63** [1930], 3053).

2-Brom-1-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2-Brom-1-oxy-tetralin, 2-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(1), 2-Brom-tetralol-(1) $C_{10}H_{11}OBr = C_6H_4\langle{}^{CH(OH)\cdot CHBr}_{CH_2\text{——}CH_2}$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-tetralin beim Erwärmen mit wäßr. Aceton (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **54**, 611; Tetralin-Ges., D.R.P. 335477; *C.* **1921** II, 1063; *Frdl.* **13**, 327; STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 53), bei der Einw. von wäßr. Aceton in Gegenwart von Magnesiumcarbonat bei 50—55° (ST., R.) oder in Gegenwart von Calciumcarbonat (TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **27**, 790). Bei kurzem Erwärmen von [2-Brom-tetralyl-(1)]-acetat mit rauchender Salzsäure und Alkohol auf 50—60° (v. B., K., *B.* **54**, 617). Aus 1.2-Oxido-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin durch Erwärmen mit Eisessig-Bromwasserstoff (ST., R., *B.* **54**, 59). — Nadeln (aus verd. Alkohol, Benzol oder Benzol + Petroläther). F: 111—112° (ST., R.), 112° (v. B., K.; Tetralin-Ges.), 112—113° (T., O.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungs-

mitteln (v. B., K.), ziemlich schwer in Benzol und Äther, schwer in heißem Wasser (T., O.) und in Petroläther (St., R.). Etwas flüchtig mit Wasserdampf (T., O.).

Bei der Oxydation mit verd. Chromschwefelsäure erhält man 2-Brom-tetralon-(1) (Straus, Rohrbacher, *B.* **54**, 55). Beim Behandeln mit Natrium in feuchtem Äther erhält man 1.2-Dihydro-naphthalin und Tetralol-(2) (St., R., *B.* **54**, 54). Liefert beim Behandeln mit amalgamiertem Aluminium in Äther oder beim Kochen mit verkupfertem Zinkstaub und absol. Alkohol 1.2-Dihydro-naphthalin (St., R., *B.* **54**, 54). Gibt beim Einleiten von Bromwasserstoff in die gekühlte Benzol-Lösung bei Gegenwart von geschmolzenem Calciumbromid 1.2-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (St., R., *B.* **54**, 54; v. Braun, Kirschbaum, *B.* **54**, 612). Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge (Straus, Rohrbacher, *B.* **54**, 45, 58; v. B., K., *B.* **54**, 612) oder pulverisiertem Kaliumhydroxyd in Äther (Tiffeneau, Orechow, *Bl.* [4] **27**, 791) 1.2-Oxido-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (Syst. Nr. 2367), beim Kochen mit wäßr. Kalilauge trans-1.2-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (St., R., *B.* **54**, 65). Gibt beim Behandeln mit Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen Alkamine, die entgegen der ursprünglichen Annahme (Straus, Rohrbacher, *B.* **54**, 62; v. Braun, Braunsdorf, Kirschbaum, *B.* **55**, 3655) den basischen Rest in α- und die Hydroxylgruppe in β-Stellung tragen (v. Braun, Weissbach, *B.* **63** [1930], 3053). Liefert beim Kochen mit Pyridin Tetralon-(1) und wenig Tetralon-(2) (St., R., *B.* **54**, 46, 62).

2-Brom-1-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2-Brom-1-methoxy-tetralin $C_{11}H_{13}OBr = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH(O\cdot CH_3)\cdot CHBr\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-tetralin beim Erwärmen mit Methanol (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **54**, 612; Tetralin-Ges., D.R.P. 335477; *C.* **1921** II, 1063; *Frdl.* **13**, 327), beim Kochen mit Methanol und Magnesiumcarbonat oder mit $2^1/_2$ Mol 1%iger Natriummethylat-Lösung (Straus, Rohrbacher, *B.* **54**, 52). Entsteht wahrscheinlich beim Kochen von 1.2-Dihydro-naphthalin mit Bromtrinitromethan in Methanol (E. Schmidt, Bartholomé, Lübke, *B.* **55**, 2107). — Schwach esterartig riechendes Öl. Kp_{17}: 159° (Tetralin-Ges.); Kp_{13}: 151—152° (v. B., K.), 154—156° (St., R.). — Die frisch destillierte Verbindung reagiert mit Magnesium in Äther, gealterte nicht mehr (v. B., K.; Tetralin-Ges.). Gibt bei längerem Erwärmen mit Methylamin oder Dimethylamin in Benzol im Rohr auf 100° 2-Methylamino- bzw. 2-Dimethylamino-1-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (v. Braun, Weissbach, *B.* **63** [1930], 3055).

2-Brom-1-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2-Brom-1-äthoxy-tetralin $C_{12}H_{15}OBr = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CHBr\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-tetralin und Alkohol auf dem Wasserbad (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **54**, 613; Tetralin-Ges., D.R.P. 335477; *C.* **1921** II, 1063; *Frdl.* **13**, 328). — Kp_{21}: 171—172° (v. B., K.). — Die frisch destillierte Verbindung liefert mit Magnesium in Äther Äthyl-tetralyl-(1)-äther und 1.1'-Diäthoxy-ditetralyl-(2.2'), die gealterte Verbindung reagiert nicht mehr mit Magnesium in Äther (Tetralin-Ges., D.R.P. 335477). Gibt beim Erwärmen mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Dimethylamin in Benzol 2-Dimethylamino-1-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, mit Piperidin 2-Piperidino-1-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (v. Braun, Braunsdorf, Kirschbaum, *B.* **55**, 3652; Tetralin-Ges., D.R.P. 335476; *C.* **1921** II, 1064; *Frdl.* **13**, 330).

2-Brom-1-isoamyloxy-tetralin $C_{15}H_{21}OBr = C_{10}H_{10}Br\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-tetralin durch längeres Erwärmen mit Isoamylalkohol (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **54**, 613; Tetralin-Ges., D.R.P. 335477; *C.* **1921** II, 1064; *Frdl.* **13**, 328). — Angenehm riechende gelbliche Flüssigkeit. Kp_{15}: 175—180°. — Die frisch destillierte Verbindung reagiert mit Magnesium in Äther, gealterte nicht mehr.

2-Brom-1-allyloxy-tetralin $C_{13}H_{15}OBr = C_{10}H_{10}Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-tetralin und Allylalkohol auf dem Wasserbad (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **54**, 613; Tetralin-Ges., D.R.P. 335477; *C.* **1921** II, 1064; *Frdl.* **13**, 328). — Kp_{13}: 176—178° (Tetralin-Ges.); Kp_{11}: 171° (v. B., K.). — Die Lösung in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nimmt leicht 1 Mol Brom auf (v. B., K.).

[2-Brom-tetralyl-(1)]-formiat $C_{11}H_{11}O_2Br = C_{10}H_{10}Br\cdot O\cdot CHO$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-tetralin beim Erwärmen mit Ameisensäure und Kaliumformiat in Aceton (Tetralin-Ges., D.R.P. 335477; *C.* **1921** II, 1064; *Frdl.* **13**, 328). — Erstarrt unterhalb 0°, ist bei Zimmertemperatur flüssig. $Kp_{0,1}$: 136—138°.

[2-Brom-tetralyl-(1)]-acetat $C_{12}H_{13}O_2Br = C_{10}H_{10}Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1.2-Dibrom-tetralin mit der berechneten Menge Kaliumacetat in Eisessig (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **54**, 617; Tetralin-Ges., D.R.P. 335477; *C.* **1921** II, 1064; *Frdl.* **13**, 328). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95—96° (v. B., K.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol (v. B., K.; Tetralin-Ges.). — Liefert bei kurzem Erwärmen mit rauchender Salzsäure und Alkohol auf 50—60° 2-Brom-tetralol-(1) (v. B., K.).

2-Jod-1-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2-Jod-1-oxy-tetralin, 2-Jod-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(1), 2-Jod-tetralol-(1) $C_{10}H_{11}OI = C_6H_4\langle{}^{CH(OH)\cdot CHI}_{CH_2 — CH_2}$ *B.* Aus 1.2-Dihydro-naphthalin beim Behandeln mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd in feuchtem Äther (TIFFENEAU, ORECHOW, *C. r.* **170**, 466; *Bl.* [4] **27**, 788). — Krystalle (aus Äther). F: 126° (Zers.). — Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. — Zersetzt sich rasch beim Aufbewahren. Die äther. Lösung liefert mit Silbernitrat das nicht näher beschriebene Nitrat des trans-1.2-Dioxy-tetralins und Hydrinden-aldehyd-(1).

2-Jod-1-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2-Jod-1-methoxy-tetralin $C_{11}H_{13}OI = C_6H_4\langle{}^{CH(O\cdot CH_3)\cdot CHI}_{CH_2 — CH_2}$ *B.* Aus 1.2-Dihydro-naphthalin beim Behandeln mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd in Methanol (TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **27**, 791). — Gelbes Öl. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation. Liefert beim Behandeln mit pulverisiertem Kaliumhydroxyd in Äther oder mit alkoh. Kalilauge Naphthalin.

23. ***2-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2-Oxy-tetralin, 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthol-(2), ac. Tetrahydro-β-naphthol, Tetralol-(2), ac. β-Tetralol*** $C_{10}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CH_2—$CH\cdot OH$—CH_2—CH_2]

a) ***Inaktives ac. Tetrahydro-β-naphthol*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CH\cdot OH}_{CH_2\cdot CH_2}$ (H 579; E I 291). *B.* Aus 2-Brom-tetralol-(1) beim Behandeln mit Natrium in feuchtem Äther, neben 1.2-Dihydro-naphthalin (STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 54). Bei der Einw. von Natrium auf β-Naphthol in flüssigem Ammoniak, neben Tetralol-(6) (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 966). Entsteht meist als Hauptprodukt bei der Druckhydrierung von β-Naphthol in Gegenwart von Nickel-Katalysatoren bei 150—170°, neben Tetralol-(6), Tetralin und Dekalin (BROCHET, CORNUBERT, *C. r.* **172**, 1500; *Bl.* [4] **31**, 1284; SCHROETER, *A.* **426**, 89; HÜCKEL, *A.* **441**, 18; vgl. a. NISHIMATSU, KIMURA, Sexagint, Festschrift für Y. Osaka [Kyoto 1927], S. 224; *C.* **1928** I, 2369). Aus 1.2-Oxido-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin beim Behandeln mit Natrium in feuchtem Äther (ST., R., *B.* **54**, 59) oder bei der Hydrierung in Alkohol in Gegenwart von Platinschwarz (KÖTZ, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **110**, 111). — Sehr viscose Flüssigkeit. Kp_{53}: 172,6—173,5° (korr.); Kp_{30}: 144,5—146,5° (korr.) (BROCHET, CORNUBERT, *C. r.* **172**, 1500; *Bl.* [4] **31**, 1284); Kp_{12}: 139—140° (STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 55). D_4^{17}: 1,0715; n_D^{17}: 1,5523 (B., C.).

Bräunt sich an der Luft (BROCHET, CORNUBERT, *C. r.* **172**, 1500; *Bl.* [4] **31**, 1284). Gibt bei der Oxydation mit Natriumhypobromit Hydrozimtsäure-o-carbonsäure, mit siedender verdünnter Salpetersäure (1:2) außerdem eine stickstoffhaltige Substanz (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 145). Gibt bei 7-tägiger Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von Platinmohr fast ausschließlich cis-β-Dekalol I (S. 73), bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickelkatalysatoren bei 150—170° unter 40—80 Atm. Wasserstoff-Druck viel cis-β-Dekalol I neben trans-β-Dekalol II (S. 74), Dekalin und bisweilen Dekalon-(2) (HÜCKEL, *A.* **441**, 16, 18); bei der Hydrierung in wäßriger oder essigsaurer Lösung in Gegenwart von kolloidem Platin unter 2—3 Atm. Wasserstoff-Druck bilden sich je nach der Temperatur wechselnde Mengen cis-β-Dekalol I und II, trans-β-Dekalol II und cis- und trans-Dekalin (H., *A.* **441**, 16; **451**, 119). Liefert beim Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd auf 200° nicht, wie BAMBERGER (*B.* **23** [1890], 204) angab, 1.4-Dihydro-naphthalin, sondern 1.2-Dihydro-naphthalin (STRAUS, LEMMEL, *B.* **54**, 34).

Das Phenylurethan schmilzt bei 99° (BROCHET, CORNUBERT, *C. r.* **172**, 1500; *Bl.* [4] **31**, 1284), bei 98—99° (STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 55).

3-Brom-2-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 3-Brom-2-methoxy-tetralin $C_{11}H_{13}OBr = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CH\cdot O\cdot CH_3}_{CH_2\cdot CHBr}$ *B.* Aus 1.4-Dihydro-naphthalin und Bromtrinitromethan in siedendem Methanol (E. SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, LÜBKE, *B.* **55**, 2107). — Öl. $Kp_{0,8}$: 115° (korr.).

3-Jod-2-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 3-Jod-2-oxy-tetralin, 3-Jod-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(2), 3-Jod-tetralol-(2) $C_{10}H_{11}OI = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CH\cdot OH}_{CH_2\cdot CHI}$ (H 580). Zur Bildung vgl. TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **27**, 791, 792 Anm. 1. — F: 126°. Leichter löslich in Äther als 2-Jod-tetralol-(1). — Liefert bei der Einw. von Silbernitrat in

Äther und nachfolgendem Behandeln mit Wasserdampf in sodaalkalischer Lösung trans-2.3-Dioxy-tetralin und 2.3-Oxido-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, beim Behandeln mit Wasserdampf in wäßr. Lösung trans-2.3-Dioxy-tetralin und Naphthalin (T., O., *C. r.* **170**, 467; *Bl.* [4] **27**, 791).

b) ***Rechtsdrehendes ac. Tetrahydro-β-naphthol, rechtsdrehendes Tetralol-(2)*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot OH\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$ (H 580; E I 291). *B.* Über Bildung als Glucuronid im Organismus nach Verabreichung von Tetralin vgl. Röckemann, *Ar. Pth.* **92**, 59, 64; *C.* **1922** I, 1115. Pikrat $C_{10}H_{12}O + C_6H_3O_7N_3$. Rötliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180—181°.

E I 291, Z. 14/13 v. u. statt „119° (P., K., *Soc.* **101**, *1432*)" *lies „115—117°* (P., Littlebury, *Soc.* **89**, *1257*)".

c) ***Linksdrehendes ac. Tetrahydro-β-naphthol, linksdrehendes Tetralol-(2)*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot OH\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$ (E I 292). *B.* Bei wiederholtem Behandeln von inaktivem Tetralol-(2) mit Digitonin in 25%igem Alkohol und nachfolgender Destillation der entstandenen Additionsverbindung mit Wasserdampf (Windaus, Klänhardt, Weinhold, *H.* **126**, 310). — Das Phenylurethan schmilzt bei 119° (Pickard, Kenyon, *Soc.* **101** [1912], 1430).

4. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{14}O$.

1. ***[γ-Oxy-α-pentenyl]-benzol, Äthyl-styryl-carbinol, 3-Oxy-1-phenyl-penten-(1), 1-Phenyl-penten-(1)-ol-(3)*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$ (H 581). Kp_{13}: 139—140° (Hess, Wustrow, *A.* **437**, 267). D_4^{18}: 1,0057; $n_\alpha^{18,5}$: 1,5578; $n_D^{18,4}$: 1,5634; $n_\beta^{18,5}$: 1,5835; $n_\gamma^{18,5}$: 1,5974 (H., W.). — Gibt bei der Einw. von Ozon in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° und Zersetzung des entstandenen Ozonids Benzaldehyd, Propionsäure, Ameisensäure und Glyoxal (Meisenheimer, Schmidt, *A.* **475**, 181). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff bei 0° erhält man Äthyl-styryl-chlormethan, das beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff ein in Benzoesäure und α-Chlor-buttersäure spaltbares Ozonid liefert (M., Sch.). Gibt beim Behandeln mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin 4-Nitro-benzoesäure-[α-äthyl-cinnamylester], beim Erhitzen mit 4-Nitro-benzoylchlorid im Rohr in Äther hauptsächlich 1-Phenyl-pentadien-(1.3) (M., Sch., *A.* **475**, 179; vgl. M., *A.* **442**, 208).

2. ***[α-Oxy-δ-pentenyl]-benzol, γ-Butenyl-phenyl-carbinol, 5-Oxy-5-phenyl-penten-(1), 1-Phenyl-penten-(4)-ol-(1)*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf eine siedende Lösung von ω-Allyl-acetophenon in absol. Alkohol (Helferich, Lecher, *B.* **54**, 931). — Dicke Flüssigkeit von eigentümlichem aromatischem Geruch und bitter harzigem Geschmack. Kp_{28}: 144—144,5°. D_4^{15}: 0,980. n_D^{15}: 1,5220. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. — Die Lösung in Eisessig liefert beim Einleiten von 2—4%igem Ozon unter Eiskühlung und folgenden Behandeln mit Zinkstaub in Äther γ-Oxy-γ-phenyl-butyraldehyd und Formaldehyd.

3. ***2-Oxy-1-[α-methyl-β-butenyl]-benzol, 2-[α.γ-Dimethyl-allyl]-phenol, 4-[2-Oxy-phenyl]-penten-(2)*** $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Neben [α.γ-Dimethyl-allyl]-phenyl-äther aus Phenol und 4-Brom-penten-(2) in Aceton bei Gegenwart von Kaliumcarbonat, anfangs unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad (Claisen, *A.* **442**, 226). Aus [α.γ-Dimethyl-allyl]-phenyl-äther beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck (Cl., *A.* **442**, 227) oder beim Kochen mit Diäthylanilin (Cl., *J. pr.* [2] **105**, 66; *A.* **442**, 227). — Öl von schwachem, an Guajakol erinnerndem Geruch. Kp_{750}: 245°; Kp_{12}: 118—119°; D_{15}^{15}: 0,993 (Cl., *A.* **442**, 227). — Liefert beim Aufbewahren mit Bromwasserstoff in Eisessig eine isomere Verbindung $C_{11}H_{14}O$ (Kp_{753}: 225—226°), vielleicht 2.4-Dimethyl-chroman oder 3-Methyl-2-äthyl-cumaran (Cl., *A.* **442**, 228). — Das Phenylurethan schmilzt bei 107—109° (Cl., *A.* **442**, 228).

4. ***[α-Oxy-α-methyl-γ-butenyl]-benzol, Methyl-allyl-phenyl-carbinol, 4-Oxy-4-phenyl-penten-(1), 2-Phenyl-penten-(4)-ol-(2)*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (H 581). Zur Bildung aus Acetophenon und Allylmagnesiumbromid vgl. Gilman, McGlumphy, *Bl.* [4] **43**, 1326. — Liefert beim Leiten über Glaswolle bei 600° und Atmosphärendruck Acetophenon (Grignard, Chambret, *C. r.* **183**, 301).

5. ***[α-Oxymethyl-γ-butenyl]-benzol, 5-Oxy-4-phenyl-penten-(1), 2-Phenyl-penten-(4)-ol-(1), β-Allyl-β-phenyl-äthylalkohol*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Allyl-phenyl-acetamid (Syst. Nr. 949) beim Behandeln

mit Natrium in Alkohol (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] **8**, 289). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{15}: 130—135°. — Entfärbt Brom. — Phenylurethan. F: 78°.

6. ***4-Oxy-1-[β-methyl-α-butenyl]-benzol, 4-[β-Methyl-α-butenyl]-phenol, 2-Methyl-1-[4-oxy-phenyl]-buten-(1)*** $C_{11}H_{14}O = C_2H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-1-[β-methyl-α-butenyl]-benzol, 2-Methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1) $C_{12}H_{16}O = C_2H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Kp: 249°; n_D^{20}: 1,542 (LÉVY, WEILL, *C. r.* **185**, 137). — Gibt bei der Einw. von Perbenzoesäure α-Methyl-α-äthyl-β-[4-methoxy-phenyl]-äthylenoxyd (Syst. Nr. 2384).

7. ***4-Oxy-[γ-methyl-α-butenyl]-benzol, 4-[γ-Methyl-α-butenyl]-phenol, α-Isopropyl-β-[4-oxy-phenyl]-äthylen, 3-Methyl-1-[4-oxy-phenyl]-buten-(1)*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-[γ-methyl-α-butenyl]-benzol, 4-[γ-Methyl-α-butenyl]-anisol, p-Isopentenylanisol $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd, Isovaleriansäureanhydrid und geschmolzenem Natriumisovalerianat auf 280° (PUXEDDU, *G.* **50**, I, 153). — Anisartig riechende Flüssigkeit. Kp: 248—252°. Löslich in Äther, Aceton, Alkohol und Essigester. — Verharzt beim Behandeln mit Eisenchlorid und Chlorwasserstoff in Äther. Gibt mit Brom in Äther 4-Methoxy-1-[α.β-dibrom-isoamyl]-benzol.

8. ***[α-Oxy-γ-methyl-β-butenyl]-benzol, Isocrotyl-phenyl-carbinol, 4-Oxy-2-methyl-4-phenyl-buten-(2), 2-Methyl-4-phenyl-buten-(2)-ol-(4)*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Isocrotylmagnesiumbromid und Benzaldehyd in Äther (KRESTINSKI, *B.* **55**, 2770; *Ж.* **52**, 85; *C.* **1923** III, 823). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_7: 122—125°. D_4^{20}: 0,9861. n_D^{20}: 1,5352.

9. ***5-Oxy-1-methyl-2-α-butenyl-benzol, 3-Methyl-4-α-butenyl-phenol, 4-α-Butenyl-m-kresol, 1-[4-Oxy-2-methyl-phenyl]-buten-(1)*** $C_{11}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Butyraldehyd und m-Kresol bei 7-tägigem Behandeln mit wenig konz. Salzsäure bei 37°, neben 1.1-Bis-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-butan (v. BRAUN, *A.* **472**, 76). — Öl von kresolartigem Geruch. Kp_{12}: ca. 150°. — Bei längerer Einw. von Salzsäure entsteht 3-Methyl-4-butyl-phenol.

[Formel: CH_3; $\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_3$; $HO\cdot$]

Methyläther $C_{12}H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. Flüssigkeit. Kp_{12}: 130—133° (v. BRAUN, *A.* **472**, 76).

Acetat $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Flüssigkeit. Kp_{12}: 140° (v. BRAUN, *A.* **472**, 76).

10. ***3-Oxy-1.5-dimethyl-2-allyl-benzol, 3.5-Dimethyl-2-allyl-phenol, 2-Allyl-symm.-m-xylenol*** $C_{11}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel (E I 293). $D_4^{12,6}$: 0,9666 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). $n_\alpha^{12,6}$: 1,5223; $n_D^{12,6}$: 1,5275; $n_\beta^{12,6}$: 1,5394; $n_\gamma^{12,6}$: 1,5503.

[Formel: CH_3; $\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$; $CH_3\cdot$; $\cdot OH$]

11. ***1.5-Dimethyl-2-[γ-oxy-propenyl]-benzol, 2.4-Dimethyl-zimtalkohol, 3-Oxy-1-[2.4-dimethyl-phenyl]-propen-(1), 1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-propen-(1)-ol-(3)*** $C_{11}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CH_3; $\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot OH$; $CH_3\cdot$]

Butyl-[2.4-dimethyl-cinnamyl]-äther $C_{15}H_{22}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von nicht näher beschriebenem 1-Chlor-3-[2.4-dimethyl-phenyl]-propen-(1) mit butylalkoholischer Kalilauge (BERT, ANGLADE, *C. r.* **189**, 645). — Gibt bei der Einw. von in Toluol feinverteiltem Natrium und absol. Alkohol, zuletzt in der Wärme, 1.5-Dimethyl-2-propyl-benzol, 1.5-Dimethyl-2-propenyl-benzol und Butylalkohol.

12. ***4-Oxy-1.3-dimethyl-5-propenyl-benzol, 2.4-Dimethyl-6-propenyl-phenol, 6-Propenyl-asymm.-m-xylenol, 1-[2-Oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-propen-(1)*** $C_{11}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dimethyl-6-allyl-phenol mit methylalkoholischer Kalilauge (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 89). — Charakteristisch riechende Prismen (aus Ligroin). F: 73,5—74°. Kp_{17}: 134—136°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet. — Phenylurethan. F: 135,5—136°.

[Formel: CH_3; $CH_3\cdot CH:CH\cdot$; $\cdot CH_3$; OH]

Methyläther $C_{12}H_{16}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-6-propenyl-phenol beim Erhitzen mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Aceton im Rohr auf 100° (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 88, 90). — Aus dem Methyläther des 2.4-Dimethyl-6-allyl-phenols beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge oder Kalikalk (C., T.). — Flüssigkeit. Kp: 244—244,5°.

Allyläther $C_{14}H_{18}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-6-propenyl-phenol bei längerem Kochen mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 91). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelbliches Öl. Kp_{17}: 141,5—143°. — Beim Sieden bei 60 mm zuletzt bei 42 mm Druck entsteht 2.4-Dimethyl-6-[β-methyl-α.δ-pentadienyl]-phenol; beim Erhitzen auf 210° findet Verharzung statt.

13. ***4-Oxy-1.3-dimethyl-5-allyl-benzol, 2.4-Dimethyl-6-allyl-phenol, 6-Allyl-asymm.-m-xylenol, 1-[2-Oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-propen-(2)*** $C_{11}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Allyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther bei ca. 3-stdg. Erhitzen auf 200—210° unter Luftausschluß (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 87, 88). — Flüssigkeit von schwachem Phenolgeruch. Kp_{757}: 245° bis 245,5°; Kp_{22}: 132—133°; Kp_{11}: 116—117°. D_{15}^{15}: 0,9920. — Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge 2.4-Dimethyl-6-propenyl-phenol. Beim Kochen mit Pyridinhydrochlorid entsteht 2.5.7-Trimethyl-cumaran. — Phenylurethan. F: 109°.

(Formel: $CH_2:CH\cdot CH_2$-, CH_3, CH_3, OH am Benzolring)

Methyläther $C_{12}H_{16}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-6-allyl-phenol durch Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 88). — Kp: 230—233°. — Beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge oder beim Kochen über Kalikalk entsteht der Methyläther des 2.4-Dimethyl-6-propenyl-phenols.

Allyläther $C_{14}H_{18}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Liefert beim Erhitzen auf 200—250° 2.4-Dimethyl-6-allyl-phenol, Allen, Diallyl und harzige Produkte (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 85, 94).

14. ***4-Cyclopentyl-phenol, [4-Oxy-phenyl]-cyclopentan*** $C_{11}H_{14}O$ = $H_2C\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ >$CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 1-[4-Oxy-phenyl]-cyclopenten-(1) bei der Einw. von konz. Salzsäure (v. BRAUN, *A.* **472**, 64). Aus 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclopentan beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100°, neben anderen Produkten (v. B., *A.* **472**, 63). — F: 63—65°. Kp_{12}: 155°. — Liefert bei der katalytischen Hydrierung 1-Cyclopentyl-cyclohexanol-(4).

Methyläther $C_{12}H_{16}O = C_5H_9\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{12}: 143° (v. BRAUN, *A.* **472**, 63).

Acetat $C_{13}H_{16}O_2 = C_5H_9\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 150—152° (v. BRAUN, *A.* **472**, 63).

15. ***1-Phenyl-cyclopentanol-(1)*** $C_{11}H_{14}O$ = $H_2C\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ >$C(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Cyclopentanon (ZELINSKY, *B.* **58**, 2761). — Kp_{16}: 132—133°. D_4^{18}: 1,0609. n_D^{18}: 1,5472. — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad unter allmählichem Zusatz von Zinkstaub Phenylcyclopentan.

16. ***1-Oxymethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 5-Oxymethyl-tetralin, Tetralyl-(5)-carbinol*** $C_{11}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von [5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(1)-methyl]-amin mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (v. BRAUN, *B.* **55**, 1707). — Gelbliches Öl. Kp_{12}: 154—155°. — Liefert mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung auf dem Wasserbad 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthaldehyd-(1).

(Formel: $CH_2\cdot OH$, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2)

17. ***1-Oxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Oxy-1-methyl-tetralin, 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(1), 1-Methyl-tetralol-(1)*** $C_{11}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel (E I 293). Zur Darstellung vgl. v. AUWERS, *B.* **58**, 154. — F: 89° (SCHROETER, *B.* **58**, 720). — Liefert beim Erwärmen mit technischer Ameisensäure auf dem Wasserbad 1-Methyl-3.4-dihydro-naphthalin (SCH.), beim Behandeln mit 95%iger Ameisensäure in der Kälte oder mit Phosphorpentoxyd, Kaliumdisulfat oder Grignard-Reagens 1-Methyl-3.4-dihydro-naphthalin und 1-Methylen-tetralin (v. AU.).

(Formel: H_3C, C, OH, CH_2, CH_2, CH_2)

18. ***2-Oxymethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-Oxymethyl-tetralin, Tetralyl-(6)-carbinol*** $C_{11}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von [5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-amin mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (v. BRAUN, *B.* **55**, 1708). — Gelbliches, angenehm riechendes Öl. Kp_{14}: 148° bis 152°. — Liefert mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung auf dem Wasserbad 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthaldehyd-(2).

(Formel: H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, $\cdot CH_2\cdot OH$)

19. ***1-[β-Oxy-äthyl]-hydrinden, β-Hydrindyl-(1)-äthylalkohol*** $C_{11}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel (E I 294). Liefert beim Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120° 1-[β-Brom-äthyl]-hydrinden (v. BRAUN, REUTTER, *B.* **59**, 1924).

CH_2–CH_2 / $CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$

5. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{16}O$.

1. ***[ε-Oxy-ε-hexenyl]-benzol, 2-Oxy-6-phenyl-hexen-(1), 1-Phenyl-hexen-(5)-ol-(5)*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_4\cdot C(OH):CH_2$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-hexanon-(5), Syst. Nr. 640.

2-Methoxy-6-phenyl-hexen-(1) $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_4\cdot C(O\cdot CH_3):CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methoxy-6-phenyl-hexen-(1)-carbonsäure-(1) auf 130—140° (BORSCHE, PETTZSCH, *B.* **62**, 372). — Öl von schwachem Geruch. Kp_{16}: 136—138°. — Die verdünnte alkoholische Lösung liefert bei längerem Kochen mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat 1-Phenyl-hexanon-(5)-semicarbazon.

2. ***[α-Oxy-α-methyl-γ-pentenyl]-benzol, Methyl-crotyl-phenyl-carbinol, 5-Oxy-5-phenyl-hexen-(2), 2-Phenyl-hexen-(4)-ol-(2)*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetophenon und Crotylmagnesiumbromid in Äther (CHAMBRET, Thèse [Lyon 1925], S. 38). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_3: 95—96°; D_4^{19}: 0,988; n_D^{19}: 1,5269 (CH.). — Zersetzt sich teilweise bei der Destillation unter Atmosphärendruck (CH.). Liefert beim Leiten über Glaswolle bei ca. 600° und Atmosphärendruck Acetophenon (GRIGNARD, CH., *C. r.* **182**, 301).

3. ***[α-Oxy-α-methyl-δ-pentenyl]-benzol, Methyl-γ-butenyl-phenyl-carbinol, 5-Oxy-5-phenyl-hexen-(1), 2-Phenyl-hexen-(5)-ol-(2)*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylaceton durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid (CHAMBRET, Thèse [Lyon 1925], S. 24). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{747}: 246—247° (korr.); Kp_{11}: 121—123° (korr.); D_4^{10}: 0,9897; n_D^{10}: 1,5323 (CH.). — Beim Leiten über Glaswolle bei ca. 600° und Atmosphärendruck bilden sich Acetophenon und geringe Mengen Allylaceton; außerdem findet beträchtliche Wasserabspaltung statt (GRIGNARD, CH., *C. r.* **182**, 301).

4. ***[β-Oxy-β-methyl-δ-pentenyl]-benzol, Methyl-allyl-benzyl-carbinol, 4-Oxy-4-benzyl-penten-(1), 2-Benzyl-penten-(4)-ol-(2)*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Methylbenzylketon und Allylmagnesiumbromid in Äther (CHAMBRET, Thèse [Lyon 1925], S. 34). — Wurde nicht rein erhalten. Flüssigkeit. Kp_{12}: 124—127°; D_4^{12}: 0,972; n_D^{12}: 1,5273 (CH.). — Zersetzt sich teilweise bei der Destillation unter Atmosphärendruck (CH.). Liefert beim Leiten über Glaswolle bei 400—450° und 30 mm Druck Methylbenzylketon (GRIGNARD, CH., *C. r.* **182**, 301).

5. ***4-Oxy-1-methyl-3-[penten-(3)-yl-(2)]-benzol, 4-Methyl-2-[α.γ-dimethyl-allyl]-phenol, 4-Methyl-2-[penten-(3)-yl-(2)]-phenol, 4-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-penten-(2)*** $C_{12}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Kresol und α.γ-Dimethyl-allylalkohol in siedender Ameisensäure (CLAISEN, D.R.P. 394797; *C.* **1924** II, 1134; *Frdl.* **14**, 497). Entsteht als Hauptprodukt aus p-Kresol-natrium beim Erwärmen mit α.γ-Dimethyl-allylbromid in Benzol (CL., *A.* **442**, 229; *Z. ang. Ch.* **36**, 478). Neben anderen Produkten aus p-Kresol bei raschem Zufügen von α.γ-Dimethyl-allylbromid in Aceton bei Gegenwart von Kaliumcarbonat ohne Kühlung und folgendem Erwärmen (CL., *A.* **442**, 229). Aus [α.γ-Dimethyl-allyl]-p-tolyl-äther beim Kochen mit Diäthylanilin (CL., *A.* **442**, 230). — Schwach riechendes Öl. Kp: 258°; Kp_{13}: 134—136°; D_{15}^{15}: 0,982 (CL., *A.* **442**, 229). — Geht beim Erhitzen mit etwas Kaliumdisulfat in 2.4.6-Trimethyl-chroman über (CL., D.R.P. 394797). — Phenylurethan. F: ca. 96,5—98,5° (CL., *A.* **442**, 229).

CH_3 / $\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_3$ / OH

6. ***1-[α-Oxy-propyl]-4-propenyl-benzol, Äthyl-[4-propenyl-phenyl]-carbinol*** $C_{12}H_{16}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Propenyl-phenylmagnesiumbromid und Propionaldehyd in Äther, neben anderen Produkten (QUELET, *Bl.* [4] **45**, 271). — Nadeln (aus Alkohol). F: 57°. Kp_{11}: 143—145°. — Liefert mit Phosphorpentoxyd in siedendem Benzol 1.4-Dipropenyl-benzol. — Phenylurethan. F: 235—236°.

7. ***1-Phenyl-cyclohexanol-(1)*** $C_{12}H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(C_6H_5)\cdot OH$ (H 583; E I 294). *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Cyclohexanon (NAMETKIN, IWANOW, *B.* **56**, 1805; N., Ж. **55**, 65; *C.* **1925** I, 222). — F: 61—62°. Kp_{51}: 176°. — Liefert mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad 1-Phenyl-cyclohexen-(1).

8. ***1-Phenyl-cyclohexanol-(2)*** $C_{12}H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(OH)}{CH_2 —— CH_2}>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Hydrierung von 2-Oxy-diphenyl in Gegenwart von Nickel-Salzen unter 25 Atm. Wasserstoff-Druck bei 210—220° bis zur Aufnahme von ca. 6 Atomen Wasserstoff, neben 1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) (v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 3670). Aus 1-Phenyl-cyclohexanon-(2) bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (v. B., G., K., *B.* **55**, 3671; BEDOS, *C. r.* **177**, 112; *Bl.* [4] **39**, 296). — Schuppen. F: 54—55° (v. B., G., K.; BE.). Kp_{11}: 143—144° (v. B., G., K.); Kp_{12}: 144—146° (BE.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (BE.). — Liefert mit der berechneten Menge Chromtrioxyd in Eisessig 1-Phenyl-cyclohexanon-(2) (v. B., G., K.). — Phenylurethan. F: 138—139° (v. B., G., K., *B.* **55**, 3671), ca. 135—136° (BE.).

9. ***1-Phenyl-cyclohexanol-(3)*** $C_{12}H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CH_2}{CH_2 —— CH_2}>CH\cdot C_6H_5$ (E I 295). *B.* Beim Behandeln von 3-Chlor-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit der berechneten Menge Natrium in feuchtem Äther (BOYD, CLIFFORD, PROBERT, *Soc.* **117**, 1387). — F: 79,5—80,5°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure bei 45—55° 1-Phenyl-cyclohexanon-(3). Gibt mit konz. Schwefelsäure in absol. Alkohol eine grüngelbe Färbung, die allmählich in Braun mit grüner Fluorescenz übergeht.

Acetat $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 43—44° (BOYD, CLIFFORD, PROBERT, *Soc.* **117**, 1387). Kp: 300°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

10. ***2-Oxy-1-cyclohexyl-benzol, 2-Cyclohexyl-phenol, [2-Oxy-phenyl]-cyclohexan*** $C_{12}H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus Cyclohexen und Phenol bei längerem Erhitzen auf 350° (SKRAUP, BEIFUSS, *B.* **60**, 1073) und beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder besser ohne Lösungsmittel (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 440). Neben anderen Produkten aus Cyclohexanol und Phenol bei allmählichem Zusatz von Phosphorpentoxyd bei 0° bis —5° und nachfolgendem Erwärmen auf 120—150° (SCHRAUTH, GÖRIG, *B.* **56**, 1904; SK., BEI., *B.* **60**, 1072) oder beim Behandeln mit Zinntetrachlorid (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **22**, 230; *C.* **1924** II, 835). Aus Cyclohexyl-phenyl-äther bei längerem Erhitzen auf 375°, neben Phenol, Cyclohexen und anderen Produkten (SK., BEI., *B.* **60**, 1073). Bei 12-stdg. Kochen von 2-Cyclohexyl-anisol mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 564). — Nadeln (aus Hexahydrotoluol oder Ligroin). Riecht angenehm (Bo.). F: 57° (SCH., G.), 56—57° (Bo.), 54—55° (R., L.). Kp_{758}: 278—282° (Bo., *A. ch.* [10] **11**, 555); Kp_{17}: 147° (SCH., G.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig hauptsächlich cis-1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) (R., L.; vgl. SCH., G.).

Methyläther, 2-Cyclohexyl-anisol $C_{13}H_{18}O = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben 4-Cyclohexyl-anisol (S. 549) und anderen Produkten bei der Einw. von Cyclohexen und Aluminiumchlorid auf Anisol (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 562). Aus 2-Cyclohexyl-phenol und Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (B., *A. ch.* [10] **11**, 556). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{749}: 267—268,5°. D^{18}: 1,007. n_D^{18}: 1,5365.

Äthyläther, 2-Cyclohexyl-phenetol $C_{14}H_{20}O = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Cyclohexyl-phenol und Äthyljodid beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 557). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{750}: 276—278°. D^{21}: 0,976. n_D^{21}: 1,5223.

Propyläther $C_{15}H_{22}O = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 2-Cyclohexyl-phenol mit Propylbromid und alkoh. Kalilauge (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 558). — Kp_{758}: 292—294,5°. D^{21}: 0,966. n_D^{21}: 1,5198.

Butyläther $C_{16}H_{24}O = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 2-Cyclohexyl-phenol mit Butylbromid und alkoh. Kalilauge (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 559). — Kp_{758}: 305—307°. D^{23}: 0,955. n_D^{23}: 1,5137.

11. ***4-Oxy-1-cyclohexyl-benzol, 4-Cyclohexyl-phenol, [4-Oxy-phenyl]-cyclohexan*** $C_{12}H_{16}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 583; E I 295). *B.* Durch Kondensation von Phenol mit Cyclohexylchlorid bei Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (BARTLETT, GARLAND, *Am. Soc.* **49**, 2100). Neben anderen Produkten aus Cyclohexen und Phenol bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder besser ohne Lösungsmittel (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 552) sowie bei allmählicher Einw. eines Gemisches aus gleichen Teilen konz. Schwefelsäure und Eisessig, zuletzt auf dem Wasserbad (SCHRAUTH, QUASEBARTH, *B.* **57**, 856). Neben anderen Produkten aus Cyclohexanol und Phenol beim Erwärmen mit 70%iger Schwefelsäure auf 80° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 734), bei allmählichem Zusatz von Phosphorpentoxyd bei 0° bis —5° und nach-

folgendem Erwärmen auf 120—150° (SCHRAUTH, GÖRIG, *B.* **56**, 1904; SKRAUP, BEIFUSS, *B.* **60**, 1072) oder beim Behandeln mit Zinntetrachlorid (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **22**, 230; *C.* **1924** II, 835). Aus 4-Oxy-diphenyl bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig bis zur Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff (RA., L., *An. Soc. españ.* **22**, 227). Beim Kochen von 4-Cyclohexyl-anisol mit Bromwasserstoffsäure in Essigsäure (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 564; BARTLETT, GARLAND, *Am. Soc.* **49**, 2100). Aus 1-[4-Oxy-phenyl]-cyclohexen-(1) bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen oder beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (v. BRAUN, *A.* **472**, 56, 57). Neben anderen Produkten aus 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder bei mehrstündigem Erwärmen mit Salzsäure (v. BR., *A.* **472**, 55, 58). Bei 10-stdg. Erhitzen von Phenol und Cyclohexanon mit konz. Salzsäure auf 100° (v. BR., *A.* **472**, 58).

Nadeln oder Blättchen (aus Benzol, Toluol oder Hexahydrotoluol). F: 128° (BARTLETT, GARLAND, *Am. Soc.* **49**, 2100), 128—130° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **22**, 231), 130° (SCHRAUTH, GÖRIG, *B.* **56**, 1904), 130—131° (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 552), 131° (v. BRAUN, *A.* **472**, 56), 133° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 734). Kp_{15}: 165° (SCH., G.). 100 cm^3 Wasser lösen bei 25° 6 mg (BA., G.). Leicht löslich in kaltem Äther, Alkohol und Benzol sowie in heißem Benzin, Tetralin, Hexahydrotoluol und Tetrachlorkohlenstoff (SCH., G.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **22**, 231) oder in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 180—220° (SCHRAUTH, GÖRIG, *B.* **56**, 1905) cis- und trans-1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(4). Wird durch verd. Schwefelsäure teilweise zersetzt (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 735).

Methyläther, 4-Cyclohexyl-anisol $C_{13}H_{18}O = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Anisol mit Cyclohexylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (BARTLETT, GARLAND, *Am. Soc.* **49**, 2100)[1]). Neben 2-Cyclohexyl-anisol (S. 548) bei der Einw. von Cyclohexen und Aluminiumchlorid auf Anisol (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 562). Durch Methylierung von 4-Cyclohexyl-phenol mit Dimethylsulfat und Alkali (v. BRAUN, *A.* **472**, 56; H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 734; BO., *A. ch.* [10] **11**, 559). — Blättchen (aus Alkohol oder Methanol). F: 57—58° (BO.), 58° (v. B.), 59° (M., BERN.). Kp_{748}: 275,5—276,5° (BO.).

Äthyläther, 4-Cyclohexyl-phenetol $C_{14}H_{20}O = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von Phenetol mit Cyclohexylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (BARTLETT, GARLAND, *Am. Soc.* **49**, 2100). Bei 2-stdg. Kochen von 4-Cyclohexyl-phenol mit Äthyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 560). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 41—42° (Bo.). Kp_{16}: 155—157° (BA., G.). n_D^{25}: 1,5262 (BA., G.).

Propyläther $C_{15}H_{22}O = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 4-Cyclohexyl-phenol mit Propylbromid in alkoh. Kalilauge (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 561). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 36°.

Butyläther $C_{16}H_{24}O = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 4-Cyclohexyl-phenol mit Butylbromid in alkoh. Kalilauge (BODROUX, *A. ch.* [10] **11**, 561). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 29°.

Acetat $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Cyclohexyl-phenol beim Aufbewahren mit Acetanhydrid in Pyridin (v. BRAUN, *A.* **472**, 56). — F: 35°. Kp_{15}: 170°.

12. ***1-[β-Oxy-äthyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-[β-Oxy-äthyl]-tetralin, β-[Tetralyl-(1)]-äthylalkohol*** $C_{12}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-essigsäureäthylester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, REUTTER, *B.* **59**, 1926). — Angenehm riechende, dicke Flüssigkeit. Kp_{14}: 175—176°.

13. ***1-[β-Oxy-äthyl]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 5-[β-Oxy-äthyl-tetralin], β-[Tetralyl-(5)]-äthylalkohol*** $C_{12}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Naphthylessigsäureäthylester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, neben Tetralyl-(5)-essigsäure[2]) (DE POMMEREAU, *C. r.* **175**, 105). — Kp_{25}: 187°. — Addiert Brom nicht. Gibt ein bei 91° schmelzendes Phenylurethan.

[1]) Das erhaltene Präparat war bei Raumtemperatur flüssig, also wohl nicht frei von Isomeren (BEILSTEIN-Redaktion).

[2]) Die für die obigen Verbindungen mit Vorbehalt angenommene Konstitution fußt auf der Tatsache, daß die Säure von DE POMMEREAU bei 131° schmilzt, während v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM (*B.* **55**, 3673) für Tetralyl-(1)-essigsäure den Schmelzpunkt 35—36° angeben.

6. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{18}O$.

1. *[α-Oxy-α-methyl-β-hexenyl]-benzol, Methyl-α'-pentenyl-phenyl-carbinol, 2-Oxy-2-phenyl-hepten-(3), 2-Phenyl-hepten-(3)-ol-(2)* $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Butylidenaceton durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther bei 55—65°, neben anderen Produkten (GRIGNARD, DUBIEN, *A. ch.* [10] **2**, 297). — Kp_6: 115—116°. D_4^{10}: 0,9614. n_D^{10}: 1,5345. — Bei der Vakuumdestillation erhält man Acetophenon und Penten-(1); bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erfolgt Dehydratation ohne Spaltung der Kohlenstoffkette (G., D., *A. ch.* [10] **2**, 298). Gibt beim Erhitzen mit Metaphosphorsäure auf 145—150° in geringer Ausbeute 2-Phenyl-heptadien-(1.3) (G., D., *A. ch.* [10] **2**, 310).

2. *[α-Oxy-α-methyl-δ-hexenyl]-benzol, Methyl-γ-pentenyl-phenyl-carbinol, 6-Oxy-6-phenyl-hepten-(2), 2-Phenyl-hepten-(5)-ol-(2)* $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Crotylaceton und Phenylmagnesiumbromid (CHAMBRET, Thèse [Lyon 1925], S. 27). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. $Kp_{12,5}$: 137—139° (korr.) (CH.). $D_4^{11,5}$: 0,972; $n_D^{11,5}$: 1,5271 (CH.). — Liefert beim Leiten über Glaswolle bei ca. 600° und Atmosphärendruck Acetophenon und andere Produkte (GRIGNARD, CH., *C. r.* **182**, 302).

3. *[β-Oxy-β-methyl-δ-hexenyl]-benzol, Methyl-crotyl-benzyl-carbinol, 5-Oxy-5-benzyl-hexen-(2), 2-Benzyl-hexen-(4)-ol-(2)* $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylbenzylketon und Crotylmagnesiumbromid (CHAMBRET, Thèse [Lyon 1925], S. 39). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{10}: 127 bis 128° (korr.) (CH.). D_4^{13}: 0,9753; n_D^{13}: 1,5246 (CH.). — Zersetzt sich in geringem Maße bei der Destillation unter Atmosphärendruck (CH.). Liefert beim Leiten über Glaswolle bei 400° und 30 mm Druck Methylbenzylketon (GRIGNARD, CH., *C. r.* **182**, 301).

4. *[β-Oxy-β-methyl-ε-hexenyl]-benzol, Methyl-γ-butenyl-benzyl-carbinol, 5-Oxy-5-benzyl-hexen-(1), 2-Benzyl-hexen-(5)-ol-(2)* $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylaceton durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid (CHAMBRET, Thèse [Lyon 1925], S. 25). — Wurde nicht rein erhalten. Flüssigkeit. Kp_{16}: 142° (korr.) (CH.). D_4^{15}: 0,972; n_D^{15}: 1,5270 (CH.). — Zersetzt sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck unter Abspaltung von Wasser (CH.). Liefert beim Leiten über Glaswolle bei ca. 600° und Atmosphärendruck Allylaceton (GRIGNARD, CH., *C. r.* **182**, 301).

5. *Isobutyl-styryl-carbinol, 3-Oxy-5-methyl-1-phenyl-hexen-(1), 2-Methyl-6-phenyl-hexen-(5)-ol-(4)* $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Isobutylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung (HESS, WUSTROW, *A.* **437**, 268; MEISENHEIMER, *A.* **442**, 208). — Nadeln (aus Petroläther). F: 37° (H., W.), 39—40° (M.). Kp_{13}: 160—162° (H., W.; M.). — Reaktion der Magnesiumhalogen-alkoholate mit Acetylchlorid: H., W., *A.* **437**, 272.

Magnesiumbromid-Verbindung $C_{13}H_{17}\cdot O\cdot MgBr$.* *B.* Aus Isobutylstyrylcarbinol und Äthylmagnesiumbromid in Äther (HESS, WUSTROW, *A.* **437**, 272).

6. *[α.α-Dimethyl-γ-butenyl]-phenyl-carbinol, 5-Oxy-4.4-dimethyl-5-phenyl-penten-(1), 2.2-Dimethyl-1-phenyl-penten-(4)-ol-(1)* $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei der Reduktion von ω.ω-Dimethyl-ω-allyl-acetophenon mit Natrium in absol. Alkohol (HALLER, BAUER, RAMART, *A. ch.* [10] **2**, 274). — Kp_{13}: 133—134°. — Reduziert Permanganat und entfärbt Brom. — Phenylurethan. F: 105—106°.

7. *4-Oxy-1.3-dimethyl-5-[penten-(3)-yl-(2)]-benzol, 2.4-Dimethyl-6-[α.γ-dimethyl-allyl]-phenol, 4-[2-Oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-penten-(2)* $C_{13}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus asymm. m-Xylenol und α.γ-Dimethyl-allylalkohol in siedender Ameisensäure (CLAISEN, D.R.P. 394797; *C.* **1924** II, 1134; *Frdl.* **14**, 497). — Kp: 262—263°. — Geht bei 2-stdg. Kochen in Gegenwart von etwas Kaliumdisulfat in 2.4.6.8-Tetramethyl-chroman über.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), $\cdot OH$, $CH_3\cdot$ (links), $\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_3$]

8. *3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-2-allyl-benzol, 3-Methyl-2-allyl-6-isopropyl-phenol, o-Allyl-thymol* $C_{13}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. $D_4^{15,4}$: 0,9700 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). $n_α^{15,4}$: 1,5238; $n_D^{15,4}$: 1,5281; $n_β^{15,4}$: 1,5399; $n_γ^{15,4}$: 1,5499.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), $\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$, $\cdot OH$, $CH(CH_3)_2$ (unten)]

9. *1-Benzyl-cyclohexanol-(1)* $C_{13}H_{18}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 584; E I 296). F: 65—66° (TIFFENEAU, PORCHER, *Bl.* [4] **31**, 328). — Liefert bei der

Vakuumdestillation in Gegenwart von mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein 1-Benzyl-cyclohexen-(1).

2-Jod-1-benzyl-cyclohexanol-(1) $C_{13}H_{17}OI = H_2C<\frac{CH_2\cdot CHI}{CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* aus 1-Benzyl-cyclohexen-(1) durch Umsetzung mit Jod und gelbem Quecksilber(II)-oxyd in feuchtem Äther (TIFFENEAU, PORCHER, *Bl.* [4] **31**, 329). — Zersetzliches Öl. — Beim Schütteln der äther. Lösung mit Silbernitrat-Lösung erhält man 1-Benzyl-cyclohexanon-(2), 1.2-Oxido-1-benzyl-cyclohexan und 1-Benzyl-cyclohexandiol-(1.2). Bei der Einw. von Kalilauge entsteht 1.2-Oxido-1-benzyl-cyclohexan.

10. ***1-Benzyl-cyclohexanol-(4)*** $C_{13}H_{18}O = HO\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Ist wahrscheinlich ein Gemisch von 2 Stereoisomeren. — *B.* Durch Hydrierung von 4-Benzyl-phenol in Gegenwart von Nickel unter Druck bei ca. 200° (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* **60**, 2605). — Krystallisiert bei längerem Stehen bei 0° etwa zur Hälfte; der feste Anteil schmilzt zwischen 35° und 40°. Kp_{14}: 171°. — Liefert mit der berechneten Menge Permanganat in stark verdünnter wäßriger Lösung in Gegenwart von Kalilauge bei 0° β-Benzyl-adipinsäure, bei höherer Temperatur β-Benzyl-glutarsäure und andere Produkte. Chromsäure in Eisessig oxydiert sowohl das feste als auch das flüssige Produkt zu 1-Benzyl-cyclohexanon-(4). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter Druck bei ca. 200° 1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanol-(4). — Phenylurethan. F: 154—157°.

11. ***[α-Oxy-benzyl]-cyclohexan, Cyclohexyl-phenyl-carbinol*** $C_{13}H_{18}O = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

a) Inaktive Form (H 584; E I 296). *B.* Aus 2-Chlor-cycloheptanol-(1) durch Einw. von 2 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther, Erhitzen des von Äther befreiten Reaktionsgemisches auf 100° und Behandeln mit verd. Säure (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **186**, 956). Bei längerem Erhitzen von Cyclohexylbenzyläther mit Natrium im Rohr auf 100° (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2031). Beim Erwärmen von Benzoylcyclohexan mit Cyclohexylmagnesiumchlorid in Äther (RHEINBOLDT, ROLEFF, *J. pr.* [2] **109**, 188). — Nadeln (aus Ligroin). F: 50—51° (SCH.), 50° (RH., RO., *J. pr.* [2] **109**, 185). Kp_{15}: 160—162° (G., C.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit leuchtend gelber Farbe (SCH.). — Liefert bei kurzem Erwärmen mit Schwefelsäure (D: 1,5) Benzylidencyclohexan (E II **5**, 421) (REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* **4**, 246). Das durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid erhaltene Brommagnesiumalkoholat bleibt beim Kochen der äther. Lösung unverändert (RH., RO., *B.* **57**, 1925). — Phenylurethan. F: 146—147° (G., C.).

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus inakt. Cyclohexylphenylcarbinol über den sauren Phthalsäureester und dessen Cinchonidinsalz (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 595). — Krystalle (aus Petroläther). $[\alpha]_D^{20}$: +37,6° (Äther; c = 16).

c) Linksdrehende Form. $[\alpha]_D^{20}$: —21,4° (Äther; c = 7) (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 595). — Gibt beim Behandeln mit Thionylchlorid linksdrehendes, mit Phosphorpentachlorid fast inaktives Cyclohexylphenylchlormethan (E II **5**, 399).

[α-Mercapto-benzyl]-cyclohexan, Cyclohexyl-phenyl-methylmercaptan $C_{13}H_{18}S = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(SH)\cdot C_6H_5$. Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Kochen von linksdrehendem Cyclohexylphenylchlormethan mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 596). — Auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar. $[\alpha]_D^{20}$: +40,1° (Äther; c = 13). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat rechtsdrehende Cyclohexyl-phenyl-methansulfonsäure.

12. ***1-Methyl-1-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan, 4-[1-Methyl-cyclohexyl-(1)]-phenol*** $C_{13}H_{18}O = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1129. — *B.* Als Hauptprodukt aus 1-Methyl-cyclohexen-(1), 1-Methyl-cyclohexen-(2) und 1-Methyl-cyclohexen-(3) beim Erwärmen mit Phenol in Eisessig + konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SCHRAUTH, QUASEBARTH, *B.* **57**, 857). — Nadeln (aus Petroläther oder Hexahydrotoluol). F: 112,5° (SCH., QU.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln sowie in heißer verdünnter Natronlauge (SCH., QU.). — Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung unter Kühlung entsteht 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (SK., B., *B.* **62**, 1133). — Natriumsalz. Blättchen (SCH., QU.).

13. ***5-Oxy-1-methyl-2-cyclohexyl-benzol, 3-Methyl-4-cyclohexyl-phenol, 4-Cyclohexyl-m-kresol*** $C_{13}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-[4-Oxy-2-methyl-phenyl]-cyclohexen-(1) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° (v. BRAUN, *A.* **472**, 61). — Dickes Öl.

CH_3; C_6H_{11}; HO

14. ***4-Oxy-1-methyl-3-cyclohexyl-benzol, 4-Methyl-2-cyclohexyl-phenol, 2-Cyclohexyl-p-kresol*** $C_{13}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cyclohexen und p-Kresol bei längerem Erhitzen auf 350°, neben anderen Produkten (SKRAUP, BEIFUSS, *B.* **60**, 1074). — Zähflüssig. Kp_{15}: 162—164°. — Kuppelt mit Diazoniumsalzen.

CH_3 / C_6H_{11} / OH

15. ***1-Methyl-3-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan, 4-[3-Methyl-cyclohexyl]-phenol*** $C_{13}H_{18}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2\text{——}CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

a) ***Linksdrehendes Präparat.*** Ist wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren. Erstes Ausgangsmaterial ist in allen Fällen rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3). — Aus linksdrehendem 3-Methyl-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100°, neben anderen Produkten (v. BRAUN, *A.* **472**, 82). Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) beim Erhitzen mit Phenol und Salzsäure auf 100° (v. B., *A.* **472**, 82). Aus linksdrehendem 1-Methyl-3-[4-amino-phenyl]-cyclohexan beim Diazotieren und nachfolgenden Erwärmen (v. BRAUN, *A.* **472**, 84). — Schmilzt bei 60—75°. Kp_{14}: 170°. $[\alpha]_D^{20}$: —6,9° (Benzol; p = 10).

b) ***Inaktives Präparat.*** F: 67—68° [1]) (WEINMANN, *Bio. Z.* **205**, 215).

4-[3-Methyl-cyclohexyl]-phenylschwefelsäure $C_{13}H_{18}O_4S = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-[3-Methyl-cyclohexyl]-phenol beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in Pyridin + Chloroform zuerst unter Kühlung, dann bei 40° (WEINMANN, *Bio. Z.* **205**, 215). — Das Kaliumsalz wird durch Erwärmen mit Säuren sowie durch Einw. von Takadiastase glatt in 4-[3-Methyl-cyclohexyl]-phenol und Sulfat gespalten. — $KC_{13}H_{17}O_4S$. Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser zu 0,5%.

16. ***1-Methyl-4-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan, 4-[4-Methyl-cyclohexyl]-phenol*** $C_{13}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Phenol und 1-Methyl-cyclohexanol-(4) in 80%iger Schwefelsäure bei 70° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 734). — Nadeln (aus Eisessig). F: 110—111°. — Spaltet sich beim Erwärmen mit 70%iger Schwefelsäure oder bei der Dehydrierung mit Silbersulfat unter Bildung von Phenol und Hydroderivaten des Toluols.

Methyläther $C_{14}H_{20}O = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-[4-Methyl-cyclohexyl]-phenol und Dimethylsulfat (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 735). — F: 41°. — Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht Anissäure.

17. ***4-Oxy-1.4.6-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 4-Oxy-1.4.6-trimethyl-tetralin, 1.4.6-Trimethyl-tetralol-(4)*** $C_{13}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxo-1.6-dimethyl-tetralin und Methylmagnesiumjodid in Äther bei nachfolgender Zersetzung mit Ammoniumchlorid-Lösung (RUPE, SCHÜTZ, *Helv.* **9**, 998). — Krystalle. F: 39°. Kp_{11}: 138,5—139°. — Geht leicht in 1.4.6-Trimethyl-1.2-dihydro-naphthalin über (R., SCH., *Helv.* **9**, 993).

CH_3 / CH / CH_2 / CH_3 / CH_2 / HO / C / CH_3

7. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{20}O$.

1. ***[β-Oxy-β-methyl-ε-heptenyl]-benzol, Methyl-γ-pentenyl-benzyl-carbinol, 6-Oxy-6-benzyl-hepten-(2), 2-Benzyl-hepten-(5)-ol-(2)*** $C_{14}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Crotylaceton bei der Einw. von Benzylmagnesiumbromid (CHAMBRET, Thèse [Lyon 1925], S. 28). — Wurde nicht rein erhalten (CH.). Etwas viscose Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch. Kp_{11}: 148° bis 149° (korr.); D_4^{11}: 0,9672; n_D^{11}: 1,5258 (CH.). — Liefert beim Leiten über Glaswolle bei ca. 600° und Atmosphärendruck Crotylaceton (GRIGNARD, CH., *C. r.* **182**, 302).

2. ***[α-Oxy-α.ε-dimethyl-δ-hexenyl]-benzol, Methyl-[δ-methyl-γ-pentenyl]-phenyl-carbinol, 6-Oxy-2-methyl-6-phenyl-hepten-(2), 2-Methyl-6-phenyl-hepten-(2)-ol-(6)*** $C_{14}H_{20}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Methylheptenon in Äther (HELFERICH, GEHRKE, *B.* **54**, 2643; GRIGNARD, ESCOURROU, *C. r.* **176**, 1860; E., *Bl.* [4] **39**, 1131). — Aromatisch riechendes Öl von bitterem, brennendem Geschmack. Krystallisiert nicht bei —15° (E.).

---

[1]) **Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes II [1. I. 1930] werden für sehr summarisch beschriebene Präparate die Schmelzpunkte 101° (McGREAL, J. B. NIEDERL, *Am. Soc.* 57 [1935], 2627) und 110° (McGREAL, V. NIEDERL, J. B. NIEDERL, *Am. Soc.* 61 [1939], 846) angegeben.**

Kp_{19}: 155—156°; Kp_{11}: 144—145° (E., *Bl.* [4] **39**, 1131, 1134); Kp_2: 107—109° (H., G.). D_4^{19}: 0,9680; n_D^{19}: 1,5205 (H., G.); D^{10}: 0,9679; n_D^{10}: 1,5232 (E.). Schwer löslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (H., G.). — Spaltet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck leicht Wasser ab (H., G.; E.). Bei der Spaltung mit Ozon in Eisessig entsteht γ-Oxy-γ-phenyl-n-valeraldehyd (H., G.). Gibt mit konz. Schwefelsäure einen Niederschlag und eine rote Färbung (E., *Bl.* [4] **39**, 1132). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 160°, mit Metaphosphorsäure auf 165° oder mit wasserfreier Oxalsäure auf 140° 6-Methyl-2-phenyl-heptadien-(1.5) (E., *Bl.* [4] **39**, 1253, 1470).

3. ***Cyclohexyl-benzyl-carbinol*** $C_{14}H_{20}O = H_2C{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phenylacetaldehyd auf Cyclohexylmagnesiumchlorid (Reich, van Wijck, Waelle, *Helv.* **4**, 245). — Krystalle. F: 60°. Kp_{18}: 175—177°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit Schwefelsäure (D: 1,5) β-Cyclohexyl-styrol.

4. ***1-Methyl-4-benzyl-cyclohexanol-(4)*** $C_{14}H_{20}O = CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 585). *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Benzylmagnesiumchlorid (Tiffeneau, Porcher, *Bl.* [4] **31**, 332). — Liefert bei der Vakuumdestillation in Gegenwart von etwas mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein 1-Methyl-4-benzyl-cyclohexen-(3).

3-Jod-1-methyl-4-benzyl-cyclohexanol-(4) $C_{14}H_{19}OI = CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CHI \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-4-benzyl-cyclohexen-(3) durch Umsetzung mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd in feuchtem Äther (Tiffeneau, Porcher, *Bl.* [4] **31**, 333). — Nicht destillierbarer Sirup, der sich unter Abscheidung von Jod zersetzt. — Beim Schütteln der äther. Lösung mit Silbernitrat-Lösung erhält man eine Verbindung vom Kp_{28}: 177° und 1-Methyl-4-benzyl-cyclohexandiol-(3.4).

5. ***1.3-Dimethyl-x-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan, x-[1.3-Dimethyl-cyclohexyl]-phenol*** $C_{14}H_{20}O = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. (Gemisch von Stereoisomeren). — *B.* Durch längeres Erwärmen von 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4) mit der 5-fachen Menge Phenol und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (Schrauth, Quasebarth, *B.* **57**, 857). — Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt unscharf zwischen 68° und 73°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in heißer verdünnter Natronlauge. Die Alkalisalze besitzen seifenähnliche Eigenschaften. — Natriumsalz. Blättchen.

8. [β-Oxy-β.ζ-dimethyl-ε-heptenyl]-benzol, 6-Oxy-2-methyl-6-benzyl-hepten-(2), 2.6-Dimethyl-1-phenyl-hepten-(5)-ol-(2), 2-Methyl-6-benzyl-hepten-(2)-ol-(6) $C_{15}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Methylheptenon in Äther (Helferich, Gehrke, *B.* **54**, 2645; Grignard, Escourrou, *C. r.* **176**, 1860; E., *Bl.* [4] **39**, 1132). — Viscose Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Kp_{10}: 153—154° (E.); Kp_3: 127—129° (H., Ge.). D_4^{20}: 0,9550; n_D^{20}: 1,5161 (H., Ge.); $D^{10,5}$: 0,9654; n_D^{10}: 1,5263 (E.). — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Toluol und Methylheptenon (Gr., E.; E., *Bl.* [4] **39**, 1135). Bei der Ozonisation in Eisessig entsteht nicht näher beschriebener γ-Oxy-γ-benzyl-n-valeraldehyd, der bei der Destillation unter vermindertem Druck in 2-Methyl-2-benzyl-2.3-dihydro-furan übergeht und bei längerem Aufbewahren mit 3,5% Chlorwasserstoff enthaltendem Methanol bei Zimmertemperatur 5-Methoxy-2-methyl-2-benzyl-tetrahydrofuran liefert (H., Ge.). Gibt beim Erhitzen mit Metaphosphorsäure auf 170° 6-Methyl-2-benzyl-heptadien-(1.5) (E., *Bl.* [4] **39**, 1254). Liefert beim Behandeln mit wasserfreier Oxalsäure bei 140° 1.1-Dimethyl-2-phenyl-3-methylen-cyclohexan (Escourrou, *Bl.* [4] **39**, 1468).

9. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{24}O$.

1. ***[α-Oxy-α-methyl-β-nonenyl]-benzol, Methyl-α-octenyl-phenyl-carbinol, 2-Oxy-2-phenyl-decen-(3), 2-Phenyl-decen-(3)-ol-(2)*** $C_{16}H_{24}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH{:}CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthylidenaceton bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (Chambret, Thèse [Lyon 1925], S. 48). — Gelbe, viscose Flüssigkeit. Kp_{12}: 201—204° (korr.); Kp_3: 171—175° (korr.); D_4^{13}: 0,942; n_D^{13}: 1,5123 (Ch.). — Spaltet beim Erhitzen unter Atmosphärendruck Wasser ab, beim Erhitzen im Vakuum erfolgt Spaltung unter Bildung von Acetophenon (Ch.; Grignard, Ch., *C. r.* **182**, 300).

2. ***1-Methyl-4-isopropyl-3-phenyl-cyclohexanol-(3), 3-Phenyl-p-menthanol-(3)*** $C_{16}H_{24}O = CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{———} CH_2}{CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH)}>CH \cdot CH(CH_3)_2$.

a) Präparat aus l-Menthon (E I 298). Kp_{18}: 170—172° (READ, WATTERS, *Soc.* **1929**, 2171). D_4^{25}: 0,9872. n_D^{25}: 1,5265. $[\alpha]_D^{17}$: —22,9°. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 150° 1-Methyl-4-isopropyl-3-phenyl-cyclohexen-(2 oder 3) ($[\alpha]_D^{17}$: +43,5°) (E II 5, 426).

b) Präparat aus d-Isomenthon. *B.* Aus d-Isomenthon und Phenylmagnesiumbromid in Äther (READ, WATTERS, *Soc.* **1929**, 2171). — Kp_9: 150—152°. D_4^{25}: 0,9812. n_D^{25}: 1,5265. $[\alpha]_D^{17}$: +0,44°. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 150° 1-Methyl-4-isopropyl-3-phenyl-cyclohexen-(2 oder 3) ($[\alpha]_D^{17}$: +16,3°) (E II 5, 426).

3. ***1.2.2.3-Tetramethyl-1-[α-oxy-benzyl]-cyclopentan, [1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl-(1)]-phenyl-carbinol*** $C_{16}H_{24}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2}{H_2C \text{——} CH_2}>C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. Aktive Form. Erstes Ausgangsmaterial Campholsäure. *B.* Aus rechtsdrehendem 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-aldehyd-(1) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (RUPE, LÄUGER, *Helv.* **8**, 296). Aus in Substanz linksdrehendem 1.2.2.3-Tetramethyl-1-benzoyl-cyclopentan durch Reduktion mit Natrium oder Natriumamalgam in siedendem Alkohol (R., *A.* **428**, 166). — Krystalle von angenehmem Geruch (aus verd. Alkohol). F: 55°; Kp_{11}: 172—174° (R., L.). Nimmt während der Destillation leicht Sauerstoff auf (R., L.).

10. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{28}O$.

1. ***[β-Oxy-β-methyl-γ-decenyl]-benzol, Methyl-α-octenyl-benzyl-carbinol, 2-Oxy-2-benzyl-decen-(3), 2-Benzyl-decen-(3)-ol-(2)*** $C_{17}H_{26}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthylidenaceton und Benzylmagnesiumchlorid in siedendem Äther (CHAMBRET, Thèse [Lyon 1925], S. 49). — Gelbe, viscose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_4: 186—188° (korr.); D_4^{11}: 0,953; n_D^{11}: 1,5214 (CH.). — Spaltet beim Erhitzen unter Atmosphärendruck oder beim Kochen mit wenig Schwefelsäure Wasser ab; beim Erhitzen im Vakuum erfolgt hauptsächlich Spaltung unter Bildung von Önanthylidenaceton (CH.; GRIGNARD, CH., *C. r.* **182**, 300).

2. ***2.6-Dimethyl-9-phenyl-nonen-(2)-ol-(9), Citronellyl-phenyl-carbinol*** $C_{17}H_{26}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzen der Magnesiumverbindung aus linksdrehendem Citronellylbromid mit Benzaldehyd (RUPE, RINDERKNECHT, *Helv.* **8**, 171). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Ziemlich viscose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{10}: 186—190°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Wasser.

3. ***1-Isopropyl-4-[β-phenäthyl]-cyclohexanol-(2), 1^1-Benzyl-isomenthol*** $C_{17}H_{26}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH(OH)}{CH_2 \text{——} CH_2}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. Inaktive Form. Zur Konstitution vgl. EARL, READ, *Soc.* **1926**, 2072. — *B.* Bei der Reduktion von inaktivem 1^1-Benzyl-isomenthon und von 1^1-Benzyliden-piperiton mit Natrium und Alkohol (READ, SMITH, HUGHESDON, *Soc.* **125**, 136). — Nadeln (aus Petroläther). F: 66—68°; Kp_{760}: ca. 350°; Kp_{16}: 203—207° (R., SM., H.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch inakt. 1^1-Benzyl-isomenthon (R., SM., H.). Reagiert mit Brom in Chloroform in der Kälte (R., SM., H.). — Phenylurethan. F: 139—140° (R., SM., H.).

4. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-benzyl-cyclohexanol-(3), 2-Benzyl-isomenthol*** $C_{17}H_{26}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH) \cdot CH[CH(CH_3)_2]}{CH(CH_3) \text{——} CH_2}>CH_2$. Inaktive Form. *B.* Bei der Reduktion von inakt. 2-Benzyliden-isomenthon-hydrochlorid (Syst. Nr. 644) mit Natrium und Alkohol (READ, SMITH, HUGHESDON, *Soc.* **125**, 133). — Sehr viscose Flüssigkeit. Kp_{20}: 194—196°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure inakt. 2-Benzyl-isomenthon. — Phenylurethan. F: 153—154°.

5. ***1.2.2.3-Tetramethyl-1-[α-oxy-β-phenyl-äthyl]-cyclopentan, [1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl-(1)]-benzyl-carbinol*** $C_{17}H_{26}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2}{H_2C \text{——} CH_2}>C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aktive Form. *B.* Aus rechtsdrehendem 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-aldehyd-(1) (aus Campholsäure) und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (RUPE, LÄUGER, *Helv.* **8**, 297). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid das Acetat (S. 555) und 1.1.2.5-Tetramethyl-2-styryl-cyclopentan.

Acetat $C_{19}H_{28}O_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!>\!C(CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von [1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl-(1)]-benzyl-carbinol mit Acetanhydrid (RUPE, LÄUGER, *Helv.* **3**, 297). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81—82°. Kp_{11}: 189° bis 192°. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge 1.1.2.5-Tetramethyl-2-styryl-cyclopentan.

11. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{28}O$.

1. ***8-Oxy-2.6-dimethyl-10-phenyl-decen-(2). 2.6-Dimethyl-10-phenyl-decen-(2)-ol-(8)*** $C_{18}H_{28}O = (CH_3)_2C{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (E I 298). Zur Rotationsdispersion vgl. RINDERKNECHT, *Helv.* **8**, 184.

2. ***1.1.3.3-Tetraallyl-cyclohexanol-(2)*** $C_{18}H_{28}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH{:}CH_2)_2 \\ \qquad >CH\cdot OH \\ CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH{:}CH_2)_2 \end{matrix}$ (E I 299). Zur Bildung vgl. CORNUBERT, *A. ch.* [9] **16**, 182. — $D_4^{24,5}$: 0,9471. $n_\alpha^{24,5}$: 1,5027; $n_D^{24,5}$: 1,5060; $n_\beta^{24,5}$: 1,5143.

3. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-β-phenäthyl-cyclohexanol-(2). 2-β-Phenäthyl-p-menthanol-(2)*** $C_{18}H_{28}O = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ HO \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH(CH_3)\text{———}CH_2 \\ CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2] \end{matrix}\!>\!CH_2$. Linksdrehende Form. *B.* Aus Tetrahydrocarvon durch Einw. von β-Phenäthylmagnesiumbromid in Äther (RUPE, *A.* **459**, 214). — Öl. Kp_{10}: 175—176,5°. D_4^{20}: 0,9585. $[\alpha]_D^{20}$: —5,6°. Rotationsdispersion bei 20°: RUPE.

4. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-[4-methyl-benzyl]-cyclohexanol-(3), 2-[4-Methyl-benzyl]-p-menthanol-(3)*** $C_{18}H_{28}O$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH(OH)\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ \qquad >CH_2 \\ CH(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}$ Linksdrehende Form. *B.* Bei der Reduktion des öligen 2-[4-Methyl-benzyliden]-p-menthanons-(3) mit Natrium in feuchtem Äther (SAMDAHL, *J. Pharm. Chim.* [8] **1**, 149; *C.* **1925** I, 1865). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. $[\alpha]_D^{18}$: —30,9° (Chloroform).

12. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{30}O$.

1. ***2-Methyl-1.1.5.5-tetraallyl-cyclohexanol-(6)*** $C_{19}H_{30}O$ = $H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\text{——}C(CH_2\cdot CH{:}CH_2)_2 \\ \qquad >CH\cdot OH \\ CH(CH_3)\cdot C(CH_2\cdot CH{:}CH_2)_2 \end{matrix}$. Inaktive Form. *B.* Aus inakt. 2-Methyl-1.1.5.5-tetraallyl-cyclohexanon-(6) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, *A. ch.* [9] **16**, 185). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{21}: 192—193° (korr.). D_4^{25}: 0,9488. $n_\alpha^{25,2}$: 1,5037; $n_D^{25,2}$: 1,5070; $n_\beta^{25,2}$: 1,5152. — Polymerisiert sich teilweise. Gibt kein Phenylurethan.

2. ***5-Methyl-1.1.3.3-tetraallyl-cyclohexanol-(2)*** $C_{19}H_{30}O$ = $CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH{:}CH_2)_2 \\ \qquad >CH\cdot OH \\ CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH{:}CH_2)_2 \end{matrix}$ (E I 299). Zur Bildung vgl. CORNUBERT, *A. ch.* [9] **16**, 186. — Kp_{20}: 188—190° (korr.). $D_4^{24,4}$: 0,9351. $n_\alpha^{25,4}$: 1,4980; $n_D^{25,4}$: 1,5012; $n_\beta^{25,4}$: 1,5093. — Polymerisiert sich in geringerem Maße.

13. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{32}O$.

1. ***1.12-Dimethyl-1-oxymethyl-7-isopropyl-1 bis 6.10 bis 13(?)-dekahydro-phenanthren, Abietinol, Abietylalkohol*** $C_{20}H_{32}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. RUZICKA, DE GRAAFF, MÜLLER, *Helv.* **15** [1932], 1301; HAWORTH, *Soc.* **1932**, 2718; R., STERNBACH, JEGER, *Helv.* **24** [1941], 504, 508. — *B.* Beim Erhitzen von Abietinsäuremethylester oder -äthylester mit Natrium und Alkohol auf 120° (RUZICKA, MEYER, *Helv.* **5**, 588; R., SCHINZ, MEYER, *Helv.* **6**, 1088). — Zähe Masse. $Kp_{0,75}$: 178—182°; $Kp_{0,3}$: 169—172° (R., M.). D_4^{15}: 1,026 (R., SCH., M.); D_4^{17}: 1,0305 (R., M.). n_D^{15}: 1,5433 (R.,

(?)

SCH., M.); n_D^{17}: 1,5487 (R., M.). — Gibt beim Behandeln mit Wasserstoff in Alkohol in Gegenwart von Platinschwarz Dihydroabietinol (zähe Masse; $Kp_{0,5}$: 169—171°) (R., M.). Entfärbt Brom in Schwefelkohlenstoff (R., M.). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 180—250° erhält man Reten (R., M.). Ist beständig gegen siedende 20%ige Schwefelsäure (R., M.). Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Petroläther erst unter Eiskühlung, zuletzt auf dem Wasserbad Methylabietin (E II 5, 430) und ein chlorhaltiges Produkt, das beim Erhitzen mit Chinolin ebenfalls in Methylabietin übergeht (R., M.).

2. ***1.7.12-Trimethyl-1-oxymethyl-14 (oder 7)-vinyl-1 bis 6.9 bis 14 (oder 1 bis 7.9 bis 13)-dodekahydro-phenanthren (?), Dextropimarol*** $C_{20}H_{32}O$, Formel I oder II. Zur Konstitution der zugrunde liegenden Dextropimarsäure vgl. RUZICKA, STERNBACH, *Helv.* **23** [1940], 125; FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* **62** [1940], 2044. —

I. HO·H₂C, CH₃; H₂C, C, C(H), CH₂, CH₂; H₂C, CH₂, C(H₃C), CH, C(CH:CH₂), CH; H₂C, CH₂, C·CH₃ (?)

II. HO·CH₂, CH₃; H₂C, C, C(H), CH₂, CH₂; H₂C, CH₂, C(H₃C), CH, C=CH; H₂C, CH₂, C(CH:CH₂)(CH₃) (?)

B. Beim Erhitzen von Dextropimarsäureäthylester mit Natrium und Alkohol auf 100° bis 110° (RUZICKA, BALAS, *Helv.* **7**, 882). — Zähe Masse, die nach kurzer Zeit erstarrt. $Kp_{0,1}$: 166—168°; D_4^{15}: 1,0114; n_D^{15}: 1,5357 (R., B.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (R., B.). — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Petroläther erst unter Eiskühlung, dann auf dem Wasserbad und nachfolgenden Erhitzen mit Chinolin auf 260° Methyldextropimarin (E II 5, 430) (R., B.). Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin nicht näher beschriebenes Dihydrodextropimarol (BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 330; *C.* **1929** I, 2531).

3. ***Ginkgol*** $C_{20}H_{32}O = C_{20}H_{31}\cdot OH$. *B.* Bei raschem Erhitzen von Ginkgolsäure (Syst. Nr. 1086) auf 240° in Wasserstoff-Atmosphäre (KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* **3**, 93; *C.* **1928** II, 2256). — Dickes Öl. Kp_4: 221—223°. D_4^{20}: 0,9148. n_D^{20}: 1,5022. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Alkohol Dihydroginkgol (S. 518). — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Diazobenzolsulfonsäure eine orangerote Färbung. Gibt die Liebermannsche Reaktion. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot. Die Lösung in alkoh. Natronlauge wird allmählich rotbraun. — Ruft starke Hautentzündungen hervor (K., *Japan. J. Chem.* **3**, 91).

Ginkgolmethyläther $C_{21}H_{34}O = C_{20}H_{31}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Ginkgol mit Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung (KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* **3**, 98; *C.* **1928** II, 2256). — Kp_3: 200—203°. D_4^{20}: 0,8996. n_D^{20}: 1,4945. — Liefert mit Permanganat in Aceton eine Verbindung $C_{21}H_{36}O_3$ (Nadeln; F: 98—98,5°) und Buttersäure(?). — Ruft starke Hautentzündungen hervor (K., *Japan. J. Chem.* **3**, 91).

14. Pyrethrol $C_{21}H_{34}O = C_{21}H_{33}\cdot OH$ (H 586). F: 191—192° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 201). — Gibt beim Verestern mit Chrysanthemummonocarbonsäurechlorid und mit Chrysanthemumdicarbonsäuredichlorid in Gegenwart von Chinolin physiologisch unwirksame Produkte.

15. 3-[Nonadecen-(10)-yl-(1)]-phenol, 1-[3-Oxy-phenyl]-nonadecen-(10) $C_{25}H_{42}O = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH{:}CH\cdot[CH_2]_9\cdot C_6H_4\cdot OH$.

3-[Nonadecen-(10)-yl-(1)]-anisol, 1-[3-Methoxy-phenyl]-nonadecen-(10) $C_{26}H_{44}O = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH{:}CH\cdot[CH_2]_9\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. JONES, *Pr. roy. Soc. Queensland* **45**, 38; *C.* **1934** II, 3259. — *B.* Bei der Reduktion von Campnospermonol-methyläther (Syst. Nr. 749) mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure bei Gegenwart von Eisessig bei 100° (JONES, SMITH, *Soc.* **1928**, 69). — Kp_5: 226°; $D^{15,5}$: 0,9093; n_D^{20}: 1,4950 (J., SM.). Fast unlöslich in Alkohol (J., SM.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin 1-[3-Methoxy-phenyl]-nonadecan (J., SM.).

16. Oxy-Verbindungen $C_{27}H_{46}O$.

1. ***Isomere Cholesterine*** $C_{27}H_{46}O$, Formel I auf S. 557, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

2. ***Isomere Allocholesterine*** $C_{27}H_{46}O$, Formel II, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

3. ***Pseudocholesterin*** $C_{27}H_{46}O$, Formel III, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

I. II.

17. Oxy-Verbindungen $C_{28}H_{48}O$.

1. ***α-Ergostenol*** $C_{28}H_{48}O$, Formel IV, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

2. ***β-Ergostenol*** $C_{28}H_{48}O$, Formel V, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

III. IV.

18. Sitosterine $C_{29}H_{50}O$, Formel VI, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

V. VI.

19. Dihydrolupeol $C_{30}H_{52}O$, Formel VII. Zur Konstitution vgl. die im Artikel Lupeol (S. 581) zitierte Literatur. — *B.* Aus Lupeol beim Behandeln mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig bei 60—70° (RUZICKA, Mitarb., *A.* 471, 39). — Krystalle (aus Alkohol). F: 201—202°. $[\alpha]_D$: —17,5° (Chloroform; p = 3,7).

VII.

Lupeoldibromid $C_{30}H_{50}OBr_2 = (CH_3)_6C_{21}H_{26}(OH)\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Lupeol in Chloroform (DIETERLE, *Ar.* 261, 97; ZELLNER, *M.* 47, 668). — Rosetten (aus Methanol). F: 205—206° (D.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und siedendem Methanol, sehr schwer in kaltem Methanol und Eisessig (D.). Äußerst lichtempfindlich (D.). $[\alpha]_D$: +25° (Chloroform; c = 1) (D.). [GAEDE]

6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O$.

1. Oxy-Verbindungen C_8H_6O.

1. ***4-Oxy-1-äthinyl-benzol, 4-Acetylenyl-phenol, 4-Oxy-phenylacetylen*** $C_8H_6O = CH{:}C\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Acetylenyl-anisol, 4-Methoxy-phenylacetylen $C_9H_8O = CH{:}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 587; E I 299). *B.* Aus β-Brom-4-methoxy-styrol bei der Einw. von Natriumamid in Paraffinöl bei 150—155° (JOHNSON, MCEWEN, *Am. Soc.* **48**, 476). Bei der Einw. von Sodalösung auf β-Brom-4-methoxy-zimtsäure oder beim Aufbewahren einer Lösung des Bariumsalzes der β-Brom-4-methoxy-allozimtsäure im Sonnenlicht (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] **8**, 210, 212; *C.* **1926** I, 72). Aus dem Kupfersalz der 4-Methoxy-phenylpropiolsäure bei Einw. von Wasserdampf (WELTZIEN, MICHEEL, HESS, *A.* **433**, 257). — Liefert mit Brom 4-[α.α.β.β-Tetrabrom-äthyl]-anisol (H., SU.). Beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 130—140° entsteht 4.β-Dimethoxy-styrol (SPÄTH, SOBEL, *M.* **41**, 89). Beim Behandeln mit Methylmagnesiumbromid in Äther und Umsetzen der entstandenen Magnesiumverbindung mit Bromcyan unter Eiskühlung erhält man [4-Methoxy-phenyl]-bromacetylen (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] **5**, 9). Die mit Natrium in Äther erhaltene Natriumverbindung setzt sich mit Benzhydroximsäure-chlorid zu 3-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol um (WEYGAND, BAUER, *A.* **459**, 143). — $Hg(C_9H_7O)_2$. *B.* Aus 4-Methoxy-phenylacetylen in Alkohol und alkal. Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösung (JOHNSON, MCEWEN, *Am. Soc.* **48**, 476). Krystalle (aus Toluol). F: 207—209°.

2 (oder 3)-Brom-4-acetylenyl-anisol, 2 (oder 3)-Brom-4-methoxy-phenylacetylen $C_9H_7OBr = CH{:}C\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$ (H 587). Die von EIGEL (*B.* **20** [1887], 2538) unter dieser Formel beschriebene Verbindung wurde von REIMER (*Am. Soc.* **48**, 2462) als β-Brom-α-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-äthylen (S. 521) erkannt.

4-Bromacetylenyl-anisol, [4-Methoxy-phenyl]-bromacetylen $C_9H_7OBr = CBr{:}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Methoxy-phenylacetylen mit Methylmagnesiumbromid in Äther und Umsetzen der entstandenen Magnesiumverbindung mit Bromcyan unter Eiskühlung (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] **5**, 9). — Unbeständig. Kp_{10}: 122° bis 123°. D_4^{17}: 1,352. n_D^{17}: 1,599. — Liefert beim Schütteln mit einem Gemisch aus konz. Schwefelsäure und Eisessig ω-Brom-4-methoxy-acetophenon (G., P., *A. ch.* [10] **5**, 20).

2. Oxy-Verbindungen C_9H_8O.

1. ***[γ-Oxy-α-propinyl]-benzol, γ-Phenyl-propargylalkohol, 3-Oxy-1-phenyl-propin-(1), 1-Phenyl-propin-(1)-ol-(3)*** $C_9H_8O = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CH_2\cdot OH$ (H 588; E I 99). *B.* Beim Leiten eines Gemisches von Formaldehyd und Stickstoff in eine Lösung von Phenylacetylenmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung (GUEST, *Am. Soc.* **47**, 862). — Riecht stark nach Flieder (G.). — Bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Essigester entsteht Allozimtalkohol (S. 528) (BOURGUEL, YVON, *C. r.* **182**, 224; B., *Bl.* [4] **45**, 1083). Liefert beim Behandeln mit Phosphortribromid in Chloroform γ-Phenyl-propargylbromid und dessen nicht näher beschriebenes Bromwasserstoff-Anlagerungsprodukt (v. BRAUN, TAUBER, *A.* **458**, 105).

2. ***[α-Oxy-β-propinyl]-benzol, Acetylenyl-phenyl-carbinol, 3-Oxy-3-phenyl-propin-(1), 1-Phenyl-propin-(2)-ol-(1)*** $C_9H_8O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C{:}CH$. *B.* Durch Einleiten von Acetylen in eine äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid und nachfolgende Einw. von Benzaldehyd, neben anderen Produkten (LESPIEAU, *Bl.* [4] **39**, 994). — Kp_{18}: 114—115°. $D^{13,5}$: 1,053. $n_D^{13,5}$: 1,548.

3-Äthoxy-3-phenyl-propin-(1) $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C{:}CH$. *B.* Man läßt Propargylaldehyd-diäthylacetal auf 2 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure (GRARD, *C. r.* **189**, 927; *A. ch.* [10] **13**, 361). — Charakteristisch riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 100—105°. D^{17}: 1,023. n_D^{17}: 1,5365.— Gibt mit Quecksilberchlorid in verd. Alkohol einen Niederschlag, der beim Kochen mit sehr verd. Salzsäure α-Äthoxy-α-phenyl-aceton liefert. — $CuC_{11}H_{11}O$. Krystallines Pulver.

3. ***5 (bzw. 6)-Oxy-inden*** C_9H_8O, Formel I bzw. II (R = H).

5 (bzw. 6)-Methoxy-inden $C_{10}H_{10}O$, Formel I bzw. II ($R = CH_3$). *B.* Durch Destillation von salzsaurem 5-Methoxy-hydrindamin-(1) oder von salzsaurem 6-Methoxy-hydrindamin-(1) (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **123**, 1481, 1506). — Farblose Flüssigkeit, die sich auch unter Luftausschluß

I. R·O· [Benzolring] —CH_2, —CH=CH

II. R·O· [Benzolring] —CH_2, —CH=CH

im Dunkeln gelb färbt. Kp_{768}: 236°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 4-Methoxy-homophthalsäure, 4-Methoxy-phthalsäure und eine leicht lösliche Säure (wahrscheinlich 5-Methoxy-homophthalsäure). Addiert 2 Atome Brom unter Bildung von 1.2 (oder 2.3)-Dibrom-5-methoxy-hydrinden. Die Kondensation mit Benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung ergibt 5(oder 6)-Methoxy-1-[α-oxy-benzyl]-3-benzyliden-inden (Syst. Nr. 570) neben einer wahrscheinlich isomeren, nicht rein erhaltenen, bei 111—116° schmelzenden Verbindung. Bei der Kondensation mit Piperonal in Natriumäthylat-Lösung wurden 5-Methoxy-3-piperonyliden-inden (Syst. Nr. 2702), 6-Methoxy-3-piperonyliden-inden und 5(oder 6)-Methoxy-3-piperonyliden-1-[α-oxy-3.4-methylendioxy-benzyl]-inden (Syst. Nr. 3009) isoliert. — Pikrat $C_{10}H_{10}O + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus wenig Alkohol). F: 64°.

x-Dibrom-5-oxy-inden $C_9H_6OBr_2$. *B.* Beim Aufbewahren des bei der Einw. von 4—6 Atomen Brom auf 5-Oxy-hydrinden in Eisessig erhaltenen Reaktionsprodukts (BORSCHE, JOHN, *B.* **57**, 659). — Mit Wasserdampf flüchtiges Öl. Bildet ein Benzoat $C_{16}H_{10}O_2Br_2$ vom Schmelzpunkt 139°.

3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{10}O$.

1. ***[γ-Oxy-α-butinyl]-benzol, 3-Oxy-1-phenyl-butin-(1), 1-Phenyl-butin-(1)-ol-(3)*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5\cdot C:C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

4-Chlor-3-äthoxy-1-phenyl-butin-(1) $C_{12}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot C:C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von 1.2-Dichlor-1-äthoxy-äthan auf Phenylacetylenmagnesiumbromid (JOZITSCH, Ж. **38** [1906], 921). — F: 55—57°. Kp_{31}: 165—167°.

2. ***3-Oxy-3-phenyl-butin-(1), 2-Phenyl-butin-(3)-ol-(2), Methyl-acetylenyl-phenyl-carbinol*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C:CH$. *B.* Durch längere Einw. von Acetophenon auf Acetylenmagnesiumbromid in Äther (SALKIND, ROSENFELD, *B.* **57**, 1692). In geringer Menge aus Acetophenon durch Einw. von Natrium oder Natriumamid in Äther unter Kühlung und nachfolgendes Einleiten von Acetylen, neben 2.3-Dioxy-2.3-diphenyl-butan (RUPE, GIESLER, *Helv.* **11**, 668). — Nadeln. F: 49°; Kp_{12}: 102—103° (RU., G.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther (RU., G.). — Liefert bei vorsichtigem Erwärmen mit technischer Ameisensäure geringe Mengen Acetophenon (HURD, CHRIST, *Am. Soc.* **59** [1937], 120; vgl. RU., G., *Helv.* **11**, 660, 669). — Silberverbindung. Farbloser Niederschlag, der beim Aufbewahren bald gelb wird (RU., G.). — Kupferverbindung. Brauner Niederschlag (S., Ro.).

3. ***1-Oxy-2.3-dihydro-naphthalin, 2.3-Dihydro-naphthol-(1)*** $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel.

2.3-Dichlor-4-nitroso-1-acetoxy-2.3-dihydro-naphthalin, 4-Nitroso-1-acetoxy-naphthalin-dichlorid-(2.3) $C_{12}H_9O_3NCl_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CHCl\\ C(NO)\text{———}CHCl\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Naphthochinon-(1.4)-monoxim in Eisessig + Acetanhydrid unter Eiskühlung (BECKMANN, LIESCHE, *B.* **56**, 10). — Rötlichbraune Nadeln. F: 165° nach vorangehendem Sintern. Löslich in Alkohol, Methanol, Aceton und Eisessig. Löst sich in starken Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt.

4. ***5(oder 8)-Oxy-1.2-dihydro-naphthalin, 5.6 (oder 7.8)-Dihydro-naphthol-(1)*** $C_{10}H_{10}O$, Formel I oder II[1]. *B.* Durch Kochen einer Lösung von α-Naphthol in Alkohol mit überschüssigem Natrium und Toluol oder Solventnaphtha (ROWE, LEVIN, *Soc.* **119**, 2025). In schlechter Ausbeute durch Diazotieren von 5.6(oder 7.8)-Dihydro-naphthylamin-(1) mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und nachfolgendes Verkochen (R., L.). Beim Erhitzen von 5.8-Dihydro-naphthol-(1) mit Natriumäthylat-Lösung (R., L.). — Nadeln oder Blättchen. F: 71° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Natrium und Alkohol Tetralol-(5). Bei zweitägigem Aufbewahren einer Lösung in der doppelten Menge konz. Schwefelsäure entsteht nicht rein erhaltene 5.6(oder 7.8)-Dihydro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)(?). Gibt beim Behandeln mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Nitrieren mit 1 Mol Salpetersäure unter Eiskühlung und Kochen des Reaktions-

[1] Die Ähnlichkeit der Schmelzpunkte des 5.6-Dihydro-naphthols-(1) (F: 71°) und des 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthols-(1) (F: 68,5—69°) sowie die ihrer 2-Nitro-derivate (F: 55° bzw. 56°) und 4-Nitroso-derivate (F: 162° bzw. 163°) ist auffallend; das vorliegende Material erlaubt jedoch keine sicheren Schlüsse auf Identität oder Nichtidentität (BEILSTEIN-Redaktion).

produkts mit verd. Schwefelsäure 2-Nitro-5.6(oder 7.8)-dihydro-naphthol-(1). Die Lösung in verd. Natronlauge liefert bei aufeinanderfolgendem Zusatz von Natriumnitrit-Lösung und 10%iger Schwefelsäure 4-Nitroso-5.6(oder 7.8)-dihydro-naphthol-(1) (Syst. Nr. 673) (R., L., *Soc.* **119**, 2028; **1927**, 531).

2-Nitro-5.6 (oder 7.8)-dihydro-naphthol-(1) $C_{10}H_9O_3N = C_6H_6\langle{}^{C(OH):C\cdot NO_2}_{CH=\!=CH}$. *B.* Aus 5.6(oder 7.8)-Dihydro-naphthol-(1) beim Behandeln mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Nitrieren mit 1 Mol Salpetersäure unter Eiskühlung und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (ROWE, LEVIN, *Soc.* **119**, 2027). — Gelbe Nadeln. F: 55°. Riecht angenehm süß. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Kuppelt mit Diazoverbindungen. — Das Natriumsalz ist orangerot.

5. ***5-Oxy-1.4-dihydro-naphthalin, 5.8-Dihydro-naphthol-(1)*** $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 5.8-Dihydro-naphthylamin-(1) mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und nachfolgendes Verkochen der Lösung (ROWE, LEVIN, *Soc.* **119**, 2026). — Nadeln oder Tafeln. F: 75°. — Wird durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung in 5.6(oder 7.8)-Dihydro-naphthol-(1) übergeführt. Bleibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol unverändert. Gibt bei zweitägigem Aufbewahren mit der doppelten Menge konz. Schwefelsäure 5.8-Dihydro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)(?). Beim Behandeln mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Nitrieren mit 1 Mol Salpetersäure unter Eiskühlung und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure entsteht 2-Nitro-5.8-dihydro-naphthol-(1); bei Anwendung von 2,5 Mol Salpetersäure entsteht 2.4-Dinitro-5.8-dihydro-naphthol-(1). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und 10%iger Schwefelsäure 4-Nitroso-5.8-dihydro-naphthol-(1) (Syst. Nr. 673) (R., L., *Soc.* **119**, 2027; **1927**, 531).

(Formel: OH; HC, CH_2; HC, CH_2)

2-Nitro-5.8-dihydro-naphthol-(1) $C_{10}H_9O_3N = C_6H_6\langle{}^{C(OH):C\cdot NO_2}_{CH=\!=CH}$. *B.* Man behandelt 5.8-Dihydro-naphthol-(1) mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, nitriert mit 1 Mol Salpetersäure unter Eiskühlung und kocht das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (ROWE, LEVIN, *Soc.* **119**, 2026). — Angenehm süß riechende gelbe Nadeln. F: 98°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Kuppelt mit Diazoverbindungen. — Das Natriumsalz ist orangerot.

2.4-Dinitro-5.8-dihydro-naphthol-(1) $C_{10}H_8O_5N_2 = C_6H_6\langle{}^{C(OH):C\cdot NO_2}_{C(NO_2):CH}$. *B.* Man behandelt 5.8-Dihydro-naphthol-(1) mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, nitriert mit 2,5 Mol Salpetersäure unter Kühlung und erwärmt das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbad (ROWE, LEVIN, *Soc.* **119**, 2028). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 127°. — Natriumsalz. Orangefarbene Nadeln.

4. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{12}O$.

1. ***3-Oxy-3-methyl-1-phenyl-butin-(1), 2-Methyl-4-phenyl-butin-(3)-ol-(2), Dimethyl-phenylacetylenyl-carbinol*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot C\!:\!C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (H 590; E I 301). *B.* Durch Einw. von 1 oder 2 Mol Methylmagnesiumjodid auf eine äther. Lösung von 1 Mol Phenylpropiolsäureäthylester und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Salzsäure (WILSON, HYSLOP, *Soc.* **123**, 2614). — F: 53° (WILS., H.), 55—56° (WILLEMART, *A. ch.* [10] **12**, 374). $Kp_{1,5}$: 96° (WILS., H.). — Gibt beim Behandeln mit Phosphortrichlorid in absol. Äther 3-Chlor-3-methyl-1-phenyl-butin(1) (WILL.).

2. ***4-Oxy-1-[Δ¹-cyclopentenyl]-benzol, 4-[Δ¹-Cyclopentenyl]-phenol, 1-[4-Oxy-phenyl]-cyclopenten-(1)*** $C_{11}H_{12}O = {}^{H_2C\cdot CH}_{H_2C\cdot CH_2}\rangle C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclopentan bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (v. BRAUN, *A.* **472**, 63). — Blättchen (aus Methanol). F: 148—150°. — Bei der Einw. von konz. Salzsäure entsteht 4-Cyclopentyl-phenol. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel im Rührautoklaven 1-Cyclopentyl-cyclohexanol-(4).

Methyläther $C_{12}H_{14}O = C_5H_7\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 90° (v. BRAUN, *A.* **472**, 64).

Acetat $C_{13}H_{14}O_2 = C_5H_7\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle. F: 72° (v. BRAUN, *A.* **472**, 64).

3. ***2-Oxy-1-[Δ²-cyclopentenyl]-benzol, 2-[Δ²-Cyclopentenyl]-phenol, 1-[2-Oxy-phenyl]-cyclopenten-(2)*** $C_{11}H_{12}O = {}^{HC:CH}_{H_2C\cdot CH_2}\rangle CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus

3-Chlor-cyclopenten-(1) und trocknem Natriumphenolat in Toluol, zunächst unter Kühlung, neben anderen Produkten (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2555). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 133—135°. — Färbt sich beim Aufbewahren. Liefert eine ölige Acetyl- und Benzoylverbindung.

Methyläther $C_{12}H_{14}O = C_5H_7 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[$\Delta^2$-Cyclopentenyl]-phenol beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkalilauge (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2556). — Kp_{15}: 125°.

5. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{14}O$.

1. ***2-Oxy-1-[β-methyl-α.δ-pentadienyl]-benzol, 2-[β-Allyl-propenyl]-phenol, 2-Methyl-1-[2-oxy-phenyl]-pentadien-(1.4)*** $C_{12}H_{14}O = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4.6-Dichlor-2-[β-allyl-propenyl]-phenol $C_{12}H_{12}OCl_2 = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem Allyläther des 3.5-Dichlor-2-oxy-1-propenyl-benzols durch Erhitzen in Wasserstoffatmosphäre unter 16 mm Druck, neben harzigen Produkten (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 101). — Gelbliches Öl. Kp_{16}: 169—172°. Löslich in 2%iger Natronlauge.

2. ***2-Oxy-1.3-diallyl-benzol, 2.6-Diallyl-phenol*** $C_{12}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. (E I 301) *B.* In geringer Menge neben Allylphenyläther und 2-Allyl-phenol bei der Einw. von Allylbromid auf Natriumphenolat in Benzol oder Toluol (CLAISEN, *Z. ang. Ch.* **36**, 478). — $D_4^{15,4}$: 0,9918 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). $n_\alpha^{15,4}$: 1,5368; $n_D^{15,4}$: 1,5416; $n_\beta^{15,4}$: 1,5548; $n_\gamma^{15,4}$: 1,5658 (v. AU.). Extrahierbarkeit aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347.

$CH_2 \cdot CH{:}CH_2$ / $\cdot OH$ / $\cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$

Allyl-[2.6-diallyl-phenyl]-äther $C_{15}H_{18}O = (CH_2{:}CH \cdot CH_2)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$ (E I 301). $D_4^{12,8}$: 0,9563 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). $n_\alpha^{12,8}$: 1,5214; $n_D^{12,8}$: 1,5258; $n_\beta^{12,8}$: 1,5379; $n_\gamma^{12,8}$: 1,5482.

3. ***4-Oxy-1-[Δ¹-cyclohexenyl]-benzol, 4-[Δ¹-Cyclohexenyl]-phenol, 1-[4-Oxy-phenyl]-cyclohexen-(1)*** $C_{12}H_{14}O = H_2C{<}{\substack{CH_2 \cdot CH \\ CH_2 \cdot CH_2}}{>}C \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben Phenol und 4-Cyclohexyl-phenol aus 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder bei langsamer Destillation unter 250 mm Druck (v. BRAUN, *A.* **472**, 55). — Krystalle (aus Benzol). F: 123°. — Ist bei kurzem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck ziemlich beständig; bei 30 Minuten langem Erhitzen oder beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erhält man neben harzigen Produkten 4-Cyclohexyl-phenol.

Methyläther, 4-[Δ¹-Cyclohexenyl]-anisol $C_{13}H_{16}O = C_6H_9 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-[Δ^1-Cyclohexenyl]-phenol mit Dimethylsulfat und Alkalilauge (v. BRAUN, *A.* **472**, 57). — Krystalle. F: 35°. Kp_{14}: 155°.

Acetat $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_9 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-[$\Delta^1$-Cyclohexenyl]-phenol und Acetanhydrid in Pyridinlösung (v. BRAUN, *A.* **472**, 57). — F: 52°.

4. ***1-[β-Oxy-äthyl]-x-dihydro-naphthalin, β-[x-Dihydro-naphthyl-(1)]-äthylalkohol*** $C_{12}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-[α-Naphthyl]-äthylalkohol bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (DE POMMEREAU, *C. r.* **175**, 105). — Kp_{22}: 190°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 106°.

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ / H_2

5. ***5-Oxy-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen, 5-Oxy-tetraphthen*** $C_{12}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Oxo-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen durch Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther (v. BRAUN, REUTTER, *B.* **59**, 1925). — Geruchloses, dickes Öl. Kp_{13}: 158—160°.

H_2C—CH_2 / CH / CH_2 / $CH(OH)$—CH_2

6. ***7-Oxy-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen, 7-Oxy-tetraphthen,*** Tetraphthol $C_{12}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen des Natriumsalzes der 3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen-sulfonsäure-(7) mit der 6-fachen Menge Kaliumhydroxyd auf 300—340° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 1686). — Besitzt nur schwachen Geruch. F: 98—99°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

H_2C—CH_2 / CH / CH_2 / HO / CH_2—CH_2

7-Mercapto-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen $C_{12}H_{14}S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen-sulfonsäure-(7)-chlorid bei der Reduktion mit Zinkstaub in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 1685). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{13}: 167—169°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

H_2C—CH_2 / CH / CH_2 / HS / CH_2—CH_2

7-Methylmercapto-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen $C_{13}H_{16}S = C_{12}H_{13}\cdot S\cdot CH_3$. Unangenehm riechendes Öl. Kp_{10}: 180—182° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 1686).

Bis-[3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthenyl-(7)]-disulfid $C_{24}H_{26}S_2 = C_{12}H_{13}\cdot S\cdot S\cdot C_{12}H_{13}$. Krystalle (aus Ligroin). F: 129° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 1686).

6. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{16}O$.

1. ***4-Oxy-1-methyl-3.5-diallyl-benzol, 4-Methyl-2.6-diallyl-phenol, 2.6-Diallyl-p-kresol*** $C_{13}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus p-Kresol-natrium durch Erhitzen mit Allylbromid in Benzol auf dem Ölbad und Wiederholung der Operation mit dem alkalilöslichen Teil des Reaktionsprodukts (CLAISEN, *Z. ang. Ch.* **36**, 478; *A.* **442**, 225). Aus 2-Allyl-p-kresol-allyläther beim Kochen unter gewöhnlichem Druck (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 45). — Öl. Kp_{14}: 135—145° (CL., EI.).

[Formel: CH_3; $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot$ [Benzolring] $\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$; OH]

2. ***5-Oxy-1-methyl-2-[Δ¹-cyclohexenyl]-benzol, 3-Methyl-4-[Δ¹-cyclohexenyl]-phenol, 4-[Δ¹-Cyclohexenyl]-m-kresol*** $C_{13}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von Cyclohexanon und m-Kresol in salzsaurer Lösung und Destillation des Reaktionsprodukts im Vakuum, neben anderen Verbindungen (v. BRAUN, *A.* **472**, 60). — Dickes Öl. Kp_{12}: 175°. — Liefert eine nichtkrystallisierende Acetylverbindung. Bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure erhält man 3-Methyl-4-cyclohexyl-phenol und eine harzige rote Masse.

[Formel: $H_2C<^{CH_2\cdot CH}_{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot$ [Benzolring mit CH_3] $\cdot OH$]

3. ***4-Oxy-1-[2-methyl-Δ¹-cyclohexenyl]-benzol, 4-[2-Methyl-Δ¹-cyclohexenyl]-phenol*** $C_{13}H_{16}O = H_2C<^{CH_2\cdot C(CH_3)}_{CH_2 — CH_2}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Phenol und 1-Methyl-cyclohexanon-(2) bei der Einw. von konz. Salzsäure bei 38°, neben anderen Produkten (v. BRAUN, *A.* **472**, 61). — Kp_{12}: 173—175°.

7. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{18}O$.

1. ***4-Oxy-1.3-dimethyl-5-[β-methyl-α.γ-pentadienyl]-benzol, 2.4-Dimethyl-6-[β-methyl-α.γ-pentadienyl]-phenol, 2-Methyl-1-[2-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-pentadien-(1.3)*** $C_{14}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-6-[β-allyl-propenyl]-phenol durch Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 92). — Blaßgelbes Öl. Kp_{14}: 158—161°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium 2.4-Dimethyl-6-[β-methyl-pentyl]-phenol.

[Formel: CH_3; $CH_3\cdot$ [Benzolring] $\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_3$; OH]

Methyläther $C_{15}H_{20}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methyläther des 2.4-Dimethyl-6-[β-allyl-propenyl]-phenols durch Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 93). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 155—158°.

2. ***4-Oxy-1.3-dimethyl-5-[β-methyl-α.δ-pentadienyl]-benzol, 2.4-Dimethyl-6-[β-allyl-propenyl]-phenol, 2-Methyl-1-[2-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-pentadien-(1.4)*** $C_{14}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht den Allyläther des 2.4-Dimethyl-6-propenyl-phenols unter allmählicher Herabsetzung des Drucks von 60 mm auf 42 mm (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 91). — Dickflüssiges, schwach riechendes Öl. Kp_{16}: 149—152°. — Läßt sich nach PAAL und SKITA nicht hydrieren. Beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht 2.4-Dimethyl-6-[β-methyl-α.γ-pentadienyl]-phenol.

[Formel: CH_3; $CH_3\cdot$ [Benzolring] $\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$; OH]

Methyläther $C_{15}H_{20}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-6-[β-allyl-propenyl]-phenol durch Erhitzen mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Aceton im Rohr auf 100° (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 92). — Öl. Kp_{758}: 269°. Kp_{14}: 142°.

3. ***2-[α-Oxy-benzyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptan, [2.5-Methylen-cyclohexyl]-phenyl-carbinol*** $C_{14}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Methylen-hexahydrobenzaldehyd beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (DIELS, ALDER, *A.* **470**, 80). — Öl. Kp_{22}: 162—165°. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 190° 2-Benzyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptan.

[Formel: $H_2C—CH—CH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$; CH_2; $H_2C—CH—CH_2$]

4. ***1-Oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, 1-Oxy-okthracen, Okthracenol-(1), ac. Oktahydro-α-anthrol*** $C_{14}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt dem H 591 beschriebenen Oktahydro-anthranol von GODCHOT (*C. r.* **142** [1906], 1202; *Bl.* [4] 1 [1907], 713; *A. ch.* [8] **12** [1907], 502) zu (SCHROETER, *B.* **57**, 2022). — *B.* Aus 1-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (SCH., *B.* **57**, 2021). — Krystalle (aus Ligroin). F: 94—95°. — Liefert beim Kochen mit Harnstoff in 96%igem Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure Okthracenyl-(1)-harnstoff. — Das Phenylurethan schmilzt bei 153°.

5. ***2-Oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, 2-Oxy-okthracen, Okthracenol-(2), ac. Oktahydro-β-anthrol*** $C_{14}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus 2-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen bei der Hydrierung mit 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Nickel unter Druck (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 109). Neben anderen Produkten aus β-Anthramin durch Hydrierung mit mehr als 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck, anfangs bei 180—200°, dann bei 230° (v. BR., BAY., *A.* **472**, 121). — Blättchen von schwach blauer Fluorescenz (aus Benzol + Petroläther). F: 122°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Das Phenylurethan schmilzt bei 183°.

6. ***9-Oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, 9-Oxy-okthracen, Okthracenol-(9), ar. Oktahydroanthranol*** $C_{14}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Anthrachinon in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck bei ca. 170° (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2678), oder bei 150° (SKITA, *B.* **60**, 2524, 2527) oder in Gegenwart von kolloidalem Platin in Eisessig + Salzsäure unter 3 Atm. Überdruck bei 60° (SK., *B.* **58**, 2693). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 125° (v. BR., BAY.; SK.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin (SK.). 100 cm³ 2n-Natronlauge lösen 0,1 g (v. BR., BAY.).

Liefert bei der Oxydation mit der berechneten Menge Chromtrioxyd in Eisessig 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthrachinon (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2678). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei ca. 170° mit der 2 H-Atomen entsprechenden Menge Wasserstoff erhält man 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen und etwas Dekahydroanthracen (v. BR., BAY.). Kuppelt leicht mit Diazoverbindungen (v. BR., BAY.). Liefert bei der Bromierung in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff 10-Brom-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthranol-(9) (v. BR., BAY.; SKITA, *B.* **58**, 2693). Die schwach mit Schwefelsäure angesäuerte alkoh. Lösung gibt mit Natriumnitrit 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthrachinon, Dioxyhexadekahydrodianthranyl (s. nebenstehende Formel) und geringe Mengen 10-Nitroso-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthranol-(9) (Syst. Nr. 673) (v. BR., BAY.). Bei der Einw. von Salpetersäure entsteht ein amorphes, oberhalb 300° schmelzendes Produkt (v. BR., BAY.).

9-Acetoxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, ar. Oktahydroanthranylacetat $C_{16}H_{20}O_2 = C_{14}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. F: 52° (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2678).

10-Brom-9-oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, 10-Brom-ar.-oktahydroanthranol-(9) $C_{14}H_{17}OBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Oktahydroanthranol und Brom in Eisessig (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2678) oder in Schwefelkohlenstoff (SKITA, *B.* **58**, 2693). — Nadeln (aus Methanol). F: 123° (v. BR., BAY.; SK.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Alkalilauge (v. BR., BAY.).

10-Brom-9-acetoxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen $C_{16}H_{19}O_2Br = C_{14}H_{16}Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 10-Brom-ar.-oktahydroanthranol-(9) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SKITA, *B.* **58**, 2693). — Nadeln (aus Eisessig). F: 143°.

10-Nitroso-9-oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, 10-Nitroso-ar.-oktahydroanthranol-(9) $C_{14}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydroanthrachinon-monoxim, Syst. Nr. 673.

7. ***9-Oxy-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydro-anthracen, ac. Oktahydroanthranol*** $C_{14}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel (H 591). Die von GODCHOT (*C. r.* **142** [1906], 1202; *Bl.* [4] **1** [1907], 713; *A. ch.* [8] **12** [1907], 502) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach SCHROETER (*B.* **57**, 2022) als 1-Oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen (S. 563) zu formulieren.

8. ***1-Oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren, 1-Oxy-oktanthren, Oktanthrenol-(1), ac. Oktahydrophenanthrol-(1)*** $C_{14}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 1-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren mit Natrium und Alkohol (SCHROETER, *B.* **57**, 2030). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94°. — Liefert beim Erwärmen mit Harnstoff und etwas Schwefelsäure in verd. Alkohol Oktanthrenyl-(1)-harnstoff. — Das Phenylurethan schmilzt bei 194°.

9. ***9-Oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren, 9-Oxy-oktanthren, Oktanthrenol-(9), ar. Oktahydrophenanthrol-(9)*** $C_{14}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenanthrenchinon durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Zufuhr von 2 Atomen Wasserstoff bei 160° und 10 weiteren H-Atomen bei 245° unter Druck, neben wenig 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthren (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2682). Entsteht analog aus Phenanthrol-(9) durch Zufuhr von 8 Atomen Wasserstoff bei 250° unter Druck (v. BR., BAY.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 133°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Dekalin, fast unlöslich in Petroläther. Kaum löslich in wäßr. Alkalilauge. — Bei der Oxydation mit der berechneten Menge Chromtrioxyd in Eisessig entsteht 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthrenchinon. Liefert mit Brom in Eisessig 10(?)-Brom-oktahydrophenanthrol-(9). Gibt mit Diazobenzol 10-Benzolazo-9-oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren (rote Nadeln; F: 140°), das bei der Einw. von $Na_2S_2O_4$ in 10-Amino-9-oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren übergeht.

9-Acetoxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren, ar. Oktahydrophenanthryl-(9)-acetat $C_{16}H_{20}O_2 = C_{14}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. F: 95° (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2682). Leicht löslich in Alkohol.

10(?)-Brom-ar.-oktahydrophenanthrol-(9) $C_{14}H_{17}OBr = C_{14}H_{16}Br\cdot OH$. *B.* Aus ar. Oktahydrophenanthrol-(9) und Brom in Eisessig (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2683). — F: 110°. Schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol.

10. ***1-[β-Oxy-äthyl]-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen, β-Tetraphthyl-äthylalkohol*** $C_{14}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Tetraphthylessigsäureäthylester mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, RATH, *B.* **61**, 959). — F: 53°. Kp_{15}: 188°.

8. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{20}O$.

1. ***Dipropyl-phenylacetylenyl-carbinol, 4-Oxy-4-phenylacetylenyl-heptan, 4-Phenylacetylenyl-heptanol-(4)*** $C_{15}H_{20}O = C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Butyron durch Behandeln mit Natriumamid in Äther und nachfolgende Einw. von Phenylacetylen (LOCQUIN, SUNG, *Bl.* [4] **35**, 603). — Kp_{10}: 153—158°.

2. ***2.2-Dimethyl-3-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3), tert. Phenylcamphenilol*** $C_{15}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus rechtsdrehendem oder inakt. Camphenilon und Phenylmagnesiumbromid in Äther (BREDT-SAVELSBERG, *B.* **56**, 558). — Schwach riechende zähe Flüssigkeit. Siedet bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt bei ca. 276°; Kp_{12}: 160° bis 166°; Kp_4: 122°. $D_4^{11,4}$: 1,0717. $n_D^{11,4}$: 1,5552. Ein aus rechtsdrehendem Camphenilon dargestelltes Präparat zeigte $[\alpha]_D$: +11,2°. — Reagiert nur langsam mit Natrium. Gibt mit Acetanhydrid oder Kaliumdisulfat im Rohr bei 170—180° 2.2-Dimethyl-1-phenyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan. Liefert mit Thionylchlorid und Phosphorpentachlorid ein untrennbares Gemisch von Chlorid $C_{15}H_{19}Cl$ und Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{18}$.

3. ***7.7-Dimethyl-1-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), Phenylapoisoborneol*** $C_{15}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Acetat und das Formiat entstehen aus 2.2-Dimethyl-1-phenyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan bei der Einw. von Eisessig und wenig

konz. Schwefelsäure bzw. von Ameisensäure im Rohr bei 65—75°; man verseift die Ester durch Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 120° (BREDT-SAVELSBERG, *B.* **56**, 559). — Flüssigkeit. Kp_6: 145°. $D_4^{21,4}$: 1,0666. $n_D^{21,8}$: 1,5552. — Wird von Chromtrioxyd in Eisessig nur schwierig zu 7.7-Dimethyl-1-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2) oxydiert. Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung bei 80° erhält man 2.2-Dimethyl-1-phenyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3).

Formiat $C_{16}H_{20}O_2 = C_{15}H_{19}\cdot O\cdot CHO$. *B.* s. o. — Kp_2: 127—128° (BREDT-SAVELSBERG, *B.* **56**, 560).

Acetat $C_{17}H_{22}O_2 = C_{15}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. o. — Fast geruchlose dicke Flüssigkeit. Kp_4: 142—143° (BREDT-SAVELSBERG, *B.* **56**, 559). D_4^{20}: 1,0689. n_D^{20}: 1,5300.

4. ***9 (und 10) - Oxy - 2 - methyl - 1.2.3.4.5.6.7.8 - oktahydro - anthracen, 9 (und 10) - Oxy - 2 - methyl - okthracen, 2 (und 3) - Methyl - ar. - oktahydro - anthranol-(9)*** $C_{15}H_{20}O$, Gemisch von I und II. *B.* Aus 2-Methyl-anthrachinon durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Zufuhr von 12 Atomen Wasserstoff unter Druck bei 200°, neben anderen Produkten (v. BRAUN, BAYER, FIESER, *A.* **459**, 299). — Schmilzt zwischen 70° und 90°. Kp_{14}: 200—202°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. Schwer löslich in Alkalilauge. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd 2-Methyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthrachinon. Geht bei weiterer Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Zufuhr von 2 Atomen Wasserstoff unter Druck bei 160—180° quantitativ in 2-Methyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen über.

5. ***1-[β-Oxy-äthyl]-2.3.4.5.6.12-hexahydro-perinaphthinden***, Hexahydrobenzonaphthyl-äthylalkohol $C_{15}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.3.4.5.6.12-Hexahydro-perinaphthinden-essigsäure-(1)-äthylester mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, RATH, *B.* **61**, 961). — Krystalle, die bei 23—24° zu einem schwach riechenden dicken Öl schmelzen. Kp_{12}: 192—194°.

9. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{22}O$.

1. ***2-Oxy-1-[3.7-dimethyl-octadien-(2.6)-yl]-benzol, 2-Geranyl-phenol, 2.6-Dimethyl-8-[2-oxy-phenyl]-octadien-(2.6)*** $C_{16}H_{22}O = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Neben Geranyl-phenyl-äther beim Kochen von Natriumphenolat mit Geranylchlorid in Toluol (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 56; *C.* **1927** II, 2188). — Nach Cedern riechendes Öl. $Kp_{0,1}$: 126—130°. D_4^{20}: 0,9703. n_D^{20}: 1,5341.

2. ***3-Oxy-2-cyclohexyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 3 - Cyclohexyl - 5.6.7.8 - tetra - hydro-naphthol-(2)*** $C_{16}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(2) beim Erhitzen mit Cyclohexanol in Gegenwart von Zinkchlorid (ALBERTI, *A.* **450**, 316). — Nadeln (aus Petroläther), die sich beim Aufbewahren in der Mutterlauge in Rhomboeder umwandeln. F: 103°. $Kp_{7,5}$: 209°. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer kaltem Benzin und Hexahydrotoluol. — Ziemlich beständig gegen Alkalien. Gibt mit salpetriger Säure in konz. Schwefelsäure Braunfärbung, die beim Aufbewahren verschwindet; bei Zutritt von Luft oder auf Zusatz von Wasser, Eisenchlorid oder Chromsäure färbt sich die Lösung himmelblau und scheidet eine blaue amorphe Masse aus, die in Schwefelsäure oder Eisessig mit roter Farbe und starker Fluorescenz, in nichtsauren Agenzien farblos löslich ist. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter 30 Atm. Druck bei 215° zwei stereoisomere 3-Cyclohexyl-dekalole-(2) (S. 115) und harzige Produkte.

3. ***2-[4-Oxy-phenyl]-dekahydro-naphthalin, 2-[4-Oxy-phenyl]-dekalin, 4-[Dekalyl-(2)]-phenol*** $C_{16}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel.

2-[4-Methoxy-phenyl]-dekalin, 4-[Dekalyl-(2)]-anisol $C_{17}H_{24}O = C_{10}H_{17}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Ist ein Gemisch von Stereoisomeren (GYSIN, *Helv.* **9**, 60). — *B.* Aus technischem 2-Chlor-dekalin und Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (G., *Helv.* **9**, 65). — Gelbes Öl mit schwacher blauer Fluorescenz. Kp_{18}: 185—195°.

4. *1 (oder 2)-[4-Oxy-phenyl]-dekahydronaphthalin, 1 (oder 2)-[4-Oxy-phenyl]-dekalin, 4-Dekalyl-(1 oder 2)]-phenol* $C_{16}H_{22}O = C_{10}H_{17}\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch längeres Erwärmen von trans-Δ^2-Oktahydro-naphthalin mit Phenol und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (SCHRAUTH, QUASEBARTH, *B.* 57, 858). — Nadeln (aus Petroläther). F: 127—128°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in heißer verdünnter Natronlauge. — Natriumsalz. Blättchen. Besitzt seifenähnliche Eigenschaften.

5. *1.3.3-Trimethyl-2-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), tert.-Phenylfenchol* $C_{16}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel (H 591). Piezoelektrizität: LUCAS, *C. r.* 178, 1892.

$H_2C—C(CH_3)—C(OH)\cdot C_6H_5$ | CH_2 | $H_2C—CH——C(CH_3)_2$

6. *1.7.7-Trimethyl-2-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2-Phenyl-camphanol-(2), 2-Phenyl-borneol* $C_{16}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel (H 592; E I 303). Zur Bildung aus Campher und Phenylmagnesiumbromid vgl. auch LEDUC, *C. r.* 180, 1502; NAMETKIN, KITSCHKIN, KURSSANOW, *J. pr.* [2] 124, 151; Ж. 61, 1072. — Krystalle. F: 41°; Kp_{16-17}: 173—174° (N., KI., KU.). — Liefert beim Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure auf 70—80° oder mit Kaliumdisulfat auf 150—160° α-Phenyl-camphen (N., KI., KU.).

$H_2C—C(CH_3)—C(OH)\cdot C_6H_5$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—CH——CH_2$

7. *1.7.7-Trimethyl-2 (oder 3)-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3 oder 2), 2 (oder 3)-Phenyl-camphanol-(3 oder 2)* $C_{16}H_{22}O$, Formel I oder II.

I. $H_2C—C(CH_3)—CH\cdot C_6H_5$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—CH——CH\cdot OH$ II. $H_2C—C(CH_3)—CH\cdot OH$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—CH——CH\cdot C_6H_5$

a) Feste Form. *B.* Durch Reduktion von 2(oder 3)-Oxy-2(oder 3)-phenyl-camphanon-(3 oder 2) mit Natrium in stark siedendem absolutem Alkohol, neben der flüssigen Form (RUPE, WIRZ, *Verh. naturf. Ges. Basel* 38, 181; *C.* 1928 I, 908). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzin). F: 139—140°. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. Sublimierbar. Löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Benzin. $[\alpha]_D^{20}$: —76,2° (Benzol; p = 6). Rotationsdispersion: R., W.

b) Flüssige Form. *B.* s. o. bei der festen Form. — Dickflüssig. Kp_{10}: 179—182° (RUPE, WIRZ, *Verh. naturf. Ges. Basel* 38, 181; *C.* 1928 I, 908). D_4^{20}: 1,0897. $[\alpha]_D^{20}$: +20,4° (unverd.). Rotationsdispersion: R., W.

Beim Kochen des Gemisches beider Formen mit Ameisensäure oder beim Erhitzen mit sirupöser Phosphorsäure auf 200° entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{20}$ (E II 5, 476).

8. *1.7.7-Trimethyl-4-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 4-Phenyl-camphanol-(2), 4-Phenyl-isoborneol* $C_{16}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel (vgl. E I 303). *B.* Beim Erwärmen von α- oder β-Phenyl-camphen mit 2,5 Tln. Eisessig in Gegenwart von Schwefelsäure auf 50—60° und Verseifen des entstandenen Acetats mit siedender alkoholischer Kalilauge (NAMETKIN, KITSCHKIN, KURSSANOW, *J. pr.* [2] 124, 150, 153, 154, 155; Ж. 61, 1074, 1075). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115,5—116°. — Liefert beim Erhitzen mit der doppelten Menge Kaliumdisulfat auf 150—160° β-Phenyl-camphen. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure auf dem Wasserbad entsteht 4-Phenyl-campher.

$H_2C—C(CH_3)—CH\cdot OH$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—C(C_6H_5)—CH_2$

Acetat $C_{18}H_{24}O_2 = C_{16}H_{21}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Ligroin). F: 87° (NAMETKIN, KITSCHKIN, KURSSANOW, *J. pr.* [2] 124, 154; Ж. 61, 1074). Zersetzt sich bei der Destillation unter mehr als 10 mm Druck.

9. *9-Oxy-1.4-dimethyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, 1.4-Dimethyl-ar.-oktahydro-anthranol-(9)* $C_{16}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-anthrachinon durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Zufuhr von 12 Atomen Wasserstoff unter Druck bei 190—200° (v. BRAUN, BAYER, FIESER, *A.* 459, 295). — Krystalle (aus Petroläther). F: 83—84°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in kaltem Petroläther. Sehr schwer löslich in Alkalilauge. — Liefert bei weiterer Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 190—200° unter Zufuhr von 2 Atomen Wasserstoff unter Druck 1.4-Dimethyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen. Kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid zu einem ziegelroten Azofarbstoff (F: 95—100°).

OH; H_2C, CH_2, H_2C, CH_2; $CH(CH_3)$, CH_2, $CH(CH_3)$, CH_2

10. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{24}O$.

1. *4-Oxy-1-methyl-3.5-bis-[α-methyl-β-butenyl]-benzol, 2.6-Di-[penten-(2)-yl-(4)]-p-kresol* $C_{17}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen

CH_3; $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)$ — $CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_3$; OH

Produkten aus p-Kresol und 4-Brom-penten-(2) bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton auf dem Wasserbad (CLAISEN, *A.* **442**, 229). — Öl. Kp_{18}: 171—173°. Löslich in wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge; scheidet sich auf Zusatz von Wasser wieder ab.

2. ***1-Methyl-4-isopropenyl-3-benzyl-cyclohexanol-(2), 3-Benzyl-p-menthen-(8(9))-ol-(2), Benzyldihydrocarveol*** $C_{17}H_{24}O$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2 \text{———————} CH_2 \\ CH(OH)\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$ (H 592). *B.* Durch Reduktion von α- oder β-Benzylidencarvon mit Natrium und Alkohol (MÜLLER, *B.* **54**, 1480). — Kp_{11}: 182° bis 184°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 233—234°.

11. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{26}O$.

1. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-styryl-cyclohexanol-(2), 2-Styryl-p-menthanol-(2)*** $C_{18}H_{26}O = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2 \text{————————} CH_2 \\ C(OH)(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Existiert anscheinend in zwei stereoisomeren Formen (RUPE, *A.* **459**, 200). — *B.* Aus 2-Phenylacetylenyl-p-menthanol-(2) durch Kochen mit verkupfertem Zink in Alkohol (RUPE, *A.* **459**, 213). Entsteht auch, anscheinend in stereoisomerer Form bei der Einw. von ω-Brom-styrol und Magnesium auf Tetrahydrocarvon in absol. Äther, neben viel 1.4-Diphenyl-butadien-(1.3) (R., *A.* **459**, 214). — Eigenschaften des Präparats aus Phenylacetylenyl-p-menthanol: zimtartig riechendes Öl; Kp_9: 173—174°; D_4^{20}: 0,9601; $[\alpha]_D^{20}$: —12,4°. Eigenschaften des (nicht rein erhaltenen) Präparats aus Tetrahydrocarvon: D_4^{20}: 0,9695; $[\alpha]_D^{20}$: —36,2°. Rotationsdispersion beider Präparate: RUPE.

2. ***2-[2-Oxy-phenyl]-dicyclohexyl***, 1-o-Bicyclohexyl-2-phenol $C_{18}H_{26}O$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot \underset{\displaystyle C_6H_4\cdot OH}{HC}<\substack{CH\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus 1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) (Gemisch von 75% trans- und 25% cis-Verbindung; vgl. HÜCKEL, NEUNHOEFFER, *A.* **477** [1930], 118) beim Behandeln mit Phenol und Phosphorpentoxyd erst bei —5°, zuletzt bei 130—140° (SCHRAUTH, GÖRIG, *B.* **56**, 2026). — Nadeln (aus Hexahydrotoluol). F: ca. 112—115° (SCH., G.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem, leicht in heißem Benzin, Benzol, Tetralin, Dekalin und Hexahydrotoluol (SCH., G.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Hexahydrotoluol bei 180—200° 2-[2-Oxo-cyclohexyl]-dicyclohexyl (SCH., G.).

3. ***2-Oxy-1.3(?)-dicyclohexyl-benzol, 2.6(?)-Dicyclohexyl-phenol*** $C_{18}H_{26}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cyclohexen und Phenol bei längerem Erhitzen auf 350°, neben 2-Cyclohexyl-phenol und anderen Produkten (SKRAUP, BEIFUSS, *B.* **60**, 1074). — Wachsartige Krystalle. F: 62° bis 65°. Kp_{12}: 218—220°.

[Formel: Benzolring mit C_6H_{11}, ·OH, ·C_6H_{11} (?)]

4. ***1.7.7-Trimethyl-2-β-phenäthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2-β-Phenäthyl-camphanol-(2), 2-β-Phenäthyl-borneol*** $C_{18}H_{26}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Phenylacetylenyl-borneol beim Behandeln mit 2 Mol Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in Alkohol + Essigester + Wasser (RUPE, *A.* **436**, 194). — Dünnflüssiges Öl. Kp_{14}: 176—179°; $Kp_{0,5}$: 138—140° (R., *A.* **436**, 194). $[\alpha]_D$: —25,4° (Benzol; p = 10) (R., *A.* **436**, 185). Rotationsdispersion der unverd. Substanz sowie der Lösungen in Benzol: R., *A.* **436**, 191. — Liefert beim Kochen mit Ameisensäure einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$ (E II 5, 477) (R., *A.* **436**, 195).

[Formel: H_2C—$C(CH_3)$—$C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$; $C(CH_3)_2$; H_2C—CH——CH_2]

12. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{28}O$.

1. ***Dicyclohexyl-phenyl-carbinol*** $C_{19}H_{28}O = (C_6H_{11})_2C(OH)\cdot C_6H_5$ (H 593). *B.* Beim Kochen von Dicyclohexyl-phenyl-chlormethan mit feuchtem Silberoxyd in Aceton (CONANT, SMALL, SLOAN, *Am. Soc.* **48**, 1756). Beim Erwärmen von Cyclohexyl-phenyl-keton mit Cyclohexylmagnesiumchlorid in Äther (RHEINBOLDT, ROLEFF, *J. pr.* [2] **109**, 188). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83° (RH., RO.; C., SM., SL.). Kp_{24}: 209—212° (RH., RO.); Kp_1: 155—157° (C., SM., SL.). — Liefert beim Leiten über platinierte Kohle in Wasserstoff-Atmosphäre bei 300° 9-Phenyl-fluoren, beim Leiten über aktive Kohle Dicyclohexyl-phenyl-methan (ZELINSKY, GAWERDOWSKAJA, *B.* **61**, 1051). Gibt beim Behandeln mit Acetylchlorid in Benzol Dicyclohexyl-phenyl-chlormethan (GRAY, MARVEL, *Am. Soc.* **47**, 2800).

2. ***4-Oxy-1-methyl-3.5-dicyclohexyl-benzol, 4-Methyl-2.6-dicyclohexyl-phenol, 2.6-Dicyclohexyl-p-kresol*** $C_{19}H_{28}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cyclohexen und p-Kresol bei längerem Erhitzen auf 350°, neben 2-Cyclohexyl-p-kresol und anderen Produkten (SKRAUP, BEIFUSS, *B.* **60**, 1074). — Sehr zähflüssig. Kp_{15}: 222—224°. — Kuppelt nicht mit Diazoniumsalzen.

```
        CH3
   C6H11·⬡·C6H11
        OH
```

13. 3.7-Dimethyl-1-[2.2.6-trimethyl-Δ^6-cyclohexenyl]-nonatetraen-(1.3.5.7)-ol-(9), Vitamin A $C_{20}H_{30}O$ =

$H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\CH_2\cdot C(CH_3)\end{smallmatrix}>C\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot OH$. Die vor dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] vorliegenden spärlichen Angaben über Vorkommen und physiologisches Verhalten von Vitamin A werden erst im Ergänzungswerk III abgehandelt.

14. Oxy-Verbindungen $C_{28}H_{46}O$.

1. ***7.8-Dihydro-ergosterin, Brassicasterin*** $C_{28}H_{46}O$, Formel I, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

```
                                    CH3
                              H3C   CH·CH:CH·CH·CH(CH3)2
                  H2C— CH2—C—CH—CH2    CH3
I.           H3C   |        |      |
     H2C—CH2—C—CH—CH—CH———CH2
     HO·HC—CH2—C=CH—CH2
```

2. ***α-Dihydroergosterin*** $C_{28}H_{46}O$, Formel II, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

```
                                    CH3
                              H3C   CH·CH:CH·CH·CH(CH3)2
                  H2C— CH2—C—CH—CH2    CH3
II.          H3C   |        |      |
     H2C—CH2—C—CH—C=C———CH2
     HO·HC—CH2—CH—CH2—CH2
```

15. Stigmasterin $C_{29}H_{48}O$, Formel III, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

```
                                    CH3
                              H3C   CH·CH:CH·CH·CH(CH3)2
                  H2C— CH2—C—CH—CH2    C2H5
III.         H3C   |        |      |
     H2C—CH2—C—CH—CH—CH———CH2
     HO·HC—CH2—C=CH—CH2
```

16. Oxy-Verbindungen $C_{30}H_{50}O$.

1. ***α-Amyrin, α-Amyrenol*** $C_{30}H_{50}O$ (H 593; E I 304). Zur Bezeichnung α-Amyrenol vgl. SPRING, VICKERSTAFF, *Soc.* **1937**, 249. — Zur Konstitution vgl. RUZICKA, SILBERMANN, FURTER, *Helv.* **15** [1932], 484; SP., V.; BEYNON, SHARPLES, SPRING, *Soc.* **1938**, 1235; GOODSON, *Soc.* **1938**, 999; SEYMOUR, SHARPLES, SP., *Soc.* **1939**, 1075; R., JEGER, REDEL, *Helv.* **26** [1943], 1235. — *V.* In den Blättern von Asclepias syriaca L. (SCHMID, LUDWIG, *M.* **48**, 579). Übersicht über das Vorkommen im Pflanzenreich: VESTERBERG, *A.* **428**, 243. — *Darst.* Man reinigt und trennt vom β-Amyrin durch Überführung des Roh-Amyrins aus Elemiharz in das Benzoatgemisch mit Benzoylchlorid und Pyridin (VESTERBERG, WESTERLIND, *A.* **428**, 249) oder mit Benzoesäureanhydrid (ROLLETT, *M.* **47**, 441) und fraktionierte Krystallisation des Benzoatgemisches aus Aceton + Essigester (ZINKE, FRIEDRICH, ROLLETT, *M.* **41**, 260), aus Äther (V., W.; vgl. RUZICKA, Mitarb., *A.* **471**, 30) oder aus Chloroform + Alkohol (ZINKE, *M.* **42**, 440). — F: 183—184° (unkorr.) (Z., F., Ro.), 176—177° (RU., Mitarb.). $[\alpha]_D$: +93,3° (Benzol; c = 5) (RU., Mitarb.).

Liefert beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff das Ozonid $C_{30}H_{50}O_{16}$ (s. u.) (RUZICKA, Mitarb., *A.* **471**, 32). Wird durch Benzopersäure nicht verändert (RU., Mitarb., *A.* **471**, 33; *Helv.* **15** [1932], 483, 1285). Bei der katalytischen Dehydrierung von α-Amyrin oder eines Gemisches von α- und β-Amyrin mit Selen wurden isoliert: 1.2.3.4-Tetramethylbenzol, 2.7-Dimethyl-naphthalin, 1.2.7-Trimethyl-naphthalin, 6-Oxy-1.2.5-trimethyl-naphthalin [1]), 1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalin [1]), 1.8-Dimethyl-picen [1]) und 2-Oxy-1.8-dimethyl-picen [1]) (BRUNNER, *M.* **50**, 287; BR., HOFER, STEIN, *M.* **61** [1932], 294; **63** [1933], 79; RU., Mitarb., *A.* **471**, 29, 36; *Helv.* **15** [1932], 142, 1286; **20** [1937], 325, 791, 1155; DIETERLE, *Ar.* **1931**, 80; SPÄTH, HROMATKA, *M.* **60** [1932], 117; SPRING, VICKERSTAFF, *Soc.* **1937**, 250; vgl. HAWORTH, *Ann. Rep. Progr. Chem.* **34** [1938], 329, 330). 1.2.7-Trimethyl-naphthalin entsteht auch beim Erhitzen eines Gemisches mit β-Amyrin auf 440—460° und nachfolgenden Dehydrieren des entstandenen Kohlenwasserstoff-Gemisches mit Schwefel oder besser mit Selen (RU., Mitarb., *A.* **471**, 28, 34). Beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Eisessig bei Zimmertemperatur entsteht Brom-α-amyrin-acetat (s. u.) (ROLLETT, SCHMIDT, *M.* **45**, 522).

Löst sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (ZINKE, FRIEDRICH, ROLLETT, *M.* **41**, 264). Die Lösung in Eisessig gibt mit hochkonzentrierter Bromwasserstoffsäure beim Erwärmen sofort, in der Kälte langsam eine gelbliche Färbung (K. VESTERBERG, R. VESTERBERG, *Ark. Kemi* **9**, Nr. 27, S. 12; *C.* **1926** II, 441). Gibt mit Digitonin keine schwer lösliche Verbindung und wirkt darauf nicht entgiftend (RUZICKA, VAN VEEN, *H.* **184**, 81, 82). Farbreaktionen der Gemische von α- und β-Amyrin: WHITBY, *Biochem. J.* **17**, 6, 7; PAULY, *J. pr.* [2] **118**, 50 Anm. 1.

α-Amyrin-ozonid $C_{30}H_{50}O_{16}$. *B.* Aus α-Amyrin beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff (RUZICKA, Mitarb., *A.* **471**, 32). — Zersetzt sich bei ungefähr 100°.

α-Amyrin-formiat $C_{31}H_{50}O_2 = C_{30}H_{49}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von α-Amyrin mit wasserfreier Ameisensäure (DISCHENDORFER, *M.* **46**, 406). — Nadeln (aus Eisessig). F: 190°. Leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, löslich in Essigester, schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: +80,4° (Benzol; p = 4), +73,9° (Chloroform; p = 2). Thermische Analyse des Systems mit β-Amyrin-formiat: D., *M.* **46**, 408. — Die Lösung in Acetanhydrid gibt auf Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure eine intensive dunkelviolettrote Färbung.

α-Amyrin-acetat, α-Alban $C_{32}H_{52}O_2 = C_{30}H_{49}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 593). *V.* Im Kautschuk aus Ficus Vogelii Miq. (SPENCE, *B.* **40** [1907], 1000; ULTÉE, *B.* **54**, 784). — F: 218° (U.). — Liefert mit überschüssigem Brom in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig Brom-α-amyrin-acetat (ROLLETT, SCHMIDT, *M.* **45**, 523).

α-Amyrenonyl-acetat, Keto-α-amyrin-acetat, Oxy-α-amyrin-acetat $C_{32}H_{50}O_3 = C_{30}H_{47}O(O\cdot CO\cdot CH_3)$ (H 594). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. SPRING, VICKERSTAFF, *Soc.* **1937**, 249; BEYNON, SHARPLES, SP., *Soc.* **1938**, 1234; RUZICKA, LEUENBERG, SCHELLENBERG, *Helv.* **20** [1937], 1273. — Bildet Mischkrystalle mit Oxy-β-amyrin-acetat (ROLLETT, SCHMIDT, *M.* **45**, 519).

Brom-α-amyrin $C_{30}H_{49}OBr = C_{30}H_{48}Br\cdot OH$ (H 594). *B.* Durch Kochen von Brom-α-amyrin-benzoat (Syst. Nr. 900) mit 5%iger methylalkoholischer Kalilauge (ZINKE, *M.* **42**, 444; SCHMID, LUDWIG, *M.* **48**, 582). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus wäßr. Aceton oder verd. Alkohol). Schmilzt krystallwasserfrei bei 178—179° (Z.), 180° (korr.) (SCH., L.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Brom-α-amyranon (Syst. Nr. 648).

Brom-α-amyrin-acetat $C_{32}H_{51}O_2Br = C_{30}H_{48}Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 594). *B.* Aus Brom-α-amyrin und Acetanhydrid (SCHMID, LUDWIG, *M.* **48**, 582). Durch Einw. von überschüssigem Brom auf α-Amyrin in Eisessig oder auf α-Amyrin-acetat in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur (ROLLETT, SCHMIDT, *M.* **45**, 522; SCHMID, STÖHR, *M.* **47**, 435). — Krystalle (aus Alkohol). F: 263° (unkorr.) (R., SCH.). Bildet mit Brom-β-amyrin-acetat Mischkrystalle (R., SCH.).

2. ***β-Amyrin, β-Amyrenol*** $C_{30}H_{50}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Bezeichnung β-Amyrenol vgl. SPRING, VICKERSTAFF, *Soc.* **1937**, 249. — Zur Konstitution vgl. RUZICKA, Mitarb., *Helv.* **20** [1937], 326, 1553; **21** [1938], 1371, 1736; **22** [1939], 197; **26** [1943], 272, 282, 284, 1235; *Chem. and Ind.* **57** [1938], 1210; HAWORTH, *Ann. Rep. Progr. Chem.* **34** [1938], 338; KITASATO, *Acta*

[1]) Wurde erst nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] isoliert und wird daher im Ergänzungswerk III abgehandelt.

phytoch. 10 [1938], 248; SPRING, Mitarb., *Soc.* **1938**, 1234; **1939**, 1046; *Chem. and. Ind.* **58** [1939], 59; BILHAM, KON, ROSS, *Soc.* **1942**, 36, 532.

a) Inaktive Form, α-Paltreubylalkohol $C_{30}H_{50}O$ (H 595). Zur Identität von Paltreubylalkohol mit inaktivem β-Amyrin vgl. VESTERBERG, *Bl.* [4] **37**, 742.

b) Rechtsdrehende Form $C_{30}H_{50}O$ (H 594; E I 304). *V.* In den Blättern von Erythroxylon Coca var. spruceanum Burck (REENS, *Bl. Sci. pharmacol.* **26**, 503; *C.* **1920** II, 471). Übersicht über das Vorkommen von β-Amyrin im Pflanzenreich: VESTERBERG, *A.* **428**, 243. — *B.* Bei der Verseifung von Balanophorin (S. 571) (ULTÉE, *Bl. Jardin bot. Buit.* [3] **8**, Nr. 1; *C.* **1927** II, 95). Reinigung und Trennung von α-Amyrin s. S. 571. — F: 194—195° (RUZICKA, Mitarb., *A.* **471**, 30), 195° (ULTÉE, *Bl. Jardin bot. Buit.* [3] **5**, 243; *C.* **1923** I, 1191), 199,5° bis 200° (korr.) (SCHMID, LUDWIG, *M.* **48**, 578). $[\alpha]_D$: +99° (Benzol; c = 1,4) (RU., Mitarb., *A.* **471**, 30).

Liefert beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff ein Ozonid $C_{30}H_{50}O_{14}$ (s. u.) (RUZICKA, Mitarb., *A.* **471**, 32). Beim Kochen mit Kaliumpersulfat, wenig konz. Schwefelsäure und Essigsäure entsteht Oxy-β-amyrin-acetat (s. u.) (ROLLETT, BRATKE, *M.* **43**, 687). Nimmt bei der Einw. von Benzopersäure in Chloroform 1 Atom Sauerstoff auf (RU., Mitarb., *A.* **471**, 34; *Helv.* **15** [1932], 483, 1285). Verhalten bei der Dehydrierung mit Schwefel oder Selen s. im Artikel α-Amyrin. Liefert mit Brom in Eisessig bei ca. 30° Brom-β-amyrinacetat (S. 571) und geringe Mengen Dibrom-β-amyrin (S. 571) (ROLLETT, *M.* **43**, 415). — Jodbindungsvermögen: COPPING, *Biochem. J.* **22**, 1143. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz (ZINCKE, FRIEDRICH, ROLLETT, *M.* **41**, 267). Die Lösung in Eisessig gibt mit hochkonzentrierter Bromwasserstoffsäure beim Erwärmen sofort, in der Kälte langsam eine gelbliche Färbung (K. VESTERBERG, R. VESTERBERG, *Ark. Kemi* **9**, Nr. 27, S. 12; *C.* **1926** II, 441). Verhält sich gegen Digitonin wie α-Amyrin (RU., VAN VEEN, *H.* **184**, 81, 82). Farbreaktionen der Gemische von α- und β-Amyrin: WHITBY, *Biochem. J.* **17**, 6, 7; PAULY, *J. pr.* [2] **118**, 50 Anm. 1.

β-Amyrin-ozonid $C_{30}H_{50}O_{14}$. *B.* Aus β-Amyrin beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff (RUZICKA, Mitarb., *A.* **471**, 32). — Sandiges Pulver. Zersetzt sich bei ca. 100°.

β-Amyranonol, Keto-dihydro-β-amyrin, β-Amyrin-oxyd, Oxy-β-amyrin $C_{30}H_{50}O_2 = C_{30}H_{49}O(OH)$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. BEYNON, SHARPLES, SPRING, *Soc.* **1938**, 1233; PICARD, SHARPLES, SPRING, *Chem. and. Ind.* **58** [1939], 58; *Soc.* **1939**, 1045; RUZICKA, MÜLLER, SCHELLENBERG, *Helv.* **22** [1939], 758. — *B.* Das Acetat (s. u.) entsteht beim Kochen von β-Amyrin mit Kaliumpersulfat, wenig konz. Schwefelsäure und Essigsäure; man verseift das Acetat durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (ROLLETT, BRATKE, *M.* **43**, 687). — Prismen (aus Aceton oder Alkohol). F: 200—201° (unkorr.) (RO., BR.), 207—208° (RU., M., SCH., *Helv.* **22**, 759, 764). Leicht löslich in allen Lösungsmitteln (RO., BR.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und rotvioletter Fluorescenz (RO., BR.). — Liefert beim Kochen mit Chromsäure und Eisessig Oxy-β-amyranon (s. u.) (RO., BR.).

β-Amyranonylacetat, β-Amyrinacetat-oxyd, Oxy-β-amyrin-acetat $C_{32}H_{52}O_3 = C_{30}H_{49}O(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht auch beim Erhitzen von Oxy-β-amyrin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ROLLETT, BRATKE, *M.* **43**, 687). — Plättchen (aus Alkohol). F: 291—292° (unkorr.). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin in der Kälte, leicht löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und rotvioletter Fluorescenz.

β-Amyrandion, β-Amyronoxyd III, Oxy-β-amyranon $C_{30}H_{48}O_2$. *B.* Durch Kochen von Oxy-β-amyrin mit Chromsäure in Eisessig (ROLLETT, BRATKE, *M.* **43**, 788). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216—217° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

β-Amyrandion-monoxim, Oxy-β-amyranon-oxim $C_{30}H_{49}O_2N = C_{30}H_{48}O(:N\cdot OH)$. *B.* Aus Oxy-β-amyranon, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in siedendem Alkohol (ROLLETT, BRATKE, *M.* **43**, 688). — Krystalle (aus Alkohol). F: 248—251° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Di-β-amyrinäther $C_{60}H_{98}O = C_{30}H_{49}\cdot O\cdot C_{30}H_{49}$. *B.* In geringer Menge beim Destillieren von β-Amyrin-benzoat bei 12 mm Druck in Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Atmosphäre über erhitztes Kupfer (ROLLETT, *M.* **47**, 441). — Krystalle (aus Aceton). F: ca. 135° bis 136° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton.

β-Amyrin-formiat $C_{31}H_{50}O_2 = C_{30}H_{49}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von β-Amyrin mit wasserfreier Ameisensäure (DISCHENDORFER, *M.* **46**, 407). — Blättchen (aus Eisessig oder Chloroform + Alkohol). F: 240°. Leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, schwer in Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, Methanol und Petroläther.

$[\alpha]_D^{20}$: +49,8° (Benzol; p = 4), +52,4° (Chloroform; p = 2). Thermische Analyse des Gemisches mit α-Amyrinformiat (Eutektikum bei ca. 176° und ca. 71% α-Amyrin-formiat): D., *M.* **46**, 408. Die Lösung in Acetanhydrid gibt auf Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure eine intensive dunkelblauviolette Färbung.

β-Amyrin-acetat $C_{32}H_{52}O_2 = C_{30}H_{49}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 594; E I 304). Krystalle (aus Ligroin oder Benzol). Monoklin (Flink, *Bl.* [4] **37**, 743). F: 235° (Ultée, *Bl. Jardin bot. Buit.* [3] **5**, 243; **8**, Nr. 1; *C.* **1923** I, 1191; **1927** II, 95).

β-Amyrin-palmitat, Balanophorin $C_{46}H_{80}O_2 = C_{30}H_{49}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$ (E I 304). Gewinnung aus Balanophora-Arten: Ultée, *Bl. Jardin bot. Buit.* [3] **8**, Nr. 1; *C.* **1927** II, 95. — Krystalle (aus Alkohol). F: 77°. — Bei der Verseifung entstehen β-Amyrin und Palmitinsäure.

β-Amyrin-stearat $C_{48}H_{84}O_2 = C_{30}H_{49}\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *V.* Im Wachs aus dem Milchsaft von Ficus alba Reinw. (Ultée, *Bl. Jardin bot. Buit.* [3] **5**, 243; *C.* **1923** I, 1191).

Brom-β-amyrin-acetat $C_{32}H_{51}O_2Br = C_{30}H_{48}Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 595). *B.* Durch Einw. von Brom auf β-Amyrin in Eisessig bei ca. 30° (Rollett, *M.* **43**, 415). — Krystalle (aus Alkohol). F: 235—236° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Eisessig, sehr leicht in Chloroform, Ligroin, Essigester, Benzol und Aceton. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz.

Dibrom-β-amyrin $C_{30}H_{48}OBr_2 = C_{30}H_{47}Br_2\cdot OH$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Brom auf β-Amyrin in Eisessig bei ca. 30° (Rollett, *M.* **43**, 415). — Krystalle. F: 210° bis 216° (unkorr.; Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

3. ***Lupeol, Lupenol*** $C_{30}H_{50}O$, s. nebenstehende Formel (H 6, 671; E I 6, 323). (?) Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. Nöjd, *Ar.* **1927**, 382; Ruzicka, Mitarb., *Helv.* **20** [1937], 1564; **21** [1938], 1391; **22** [1939], 778, 1523; **23** [1940], 1311; Dieterle, Salomon, *Ar.* **1932**, 540; D., Biedebach, *Ar.* **1933**, 312; Bie., *Ar.* **1939**, 163; Heilbron, Mitarb., *Soc.* **1938**, 329; **1939**, 322; Jones, Meakins, *Soc.* **1940**, 456, 1335; **1941**, 757, 761; Kitasato, Sinkai, *Acta phytoch.* **11**, 231; *C.* **1941** I, 3512. — *V.* Als Stearinsäureester im Wachs aus dem Milchsaft von Ficus alba Reinw. (Ultée, *Bl. Jardin bot. Buit.* [3] **5**, 243; *C.* **1923** I, 1191). Als Essigsäureester im Milchsaft von Ficus Vogelii Miq. (Ultée, *B.* **54**, 785). In der Rinde des Weißdorns (Crataegus Oxyacantha L.) (Zellner, *M.* **47**, 666). In der Rinde von Xanthoxylum macrophyllum Oliv. (Goodson, *Biochem. J.* **15**, 127) und von Xanthoxylum Budrunga Wall. (?) (Dieterle, *Ar.* **257**, 260; **259**, 244; vgl. Ultée, *Bl. Jardin bot. Buit.* [3] **4**, 315; *C.* **1922** III, 1050). In der Wurzel von Fagara xanthoxyloides Lam. (?) (Östling, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **24**, 308; *C.* **1914** II, 941; vgl. Ultée). Als Palmitinsäureester in den Früchten von Fagraea borneensis (Ultée, *Bl. Jardin bot. Buit.* [3] **6**, 1; *C.* **1924** I, 2882). In Mentha aquatica L. (Gordon, *Am. J. Pharm.* **100**, 512; *C.* **1928** II, 2196).

Krystallographisches: Hlawatsch, *M.* **47**, 666. Sublimiert in Nadeln (Dieterle, *Ar.* **261**, 95). Leicht löslich in Petroläther und Essigester, löslich in Alkohol und Trichloräthylen, schwer in Methanol (Zellner, *M.* **47**, 666). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in siedendem Eisessig eine Verbindung vom Schmelzpunkt 170° (Pulver; schwer löslich in Alkohol) und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 238—239° (Nadeln; leicht löslich in Alkohol; zeigt saure Eigenschaften) (Z., *M.* **47**, 668). Bei der Oxydation mit Salpetersäure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur erhält man eine Verbindung $C_{30}H_{48}O_2$ (s. u.) und in geringer Menge zwei in Eisessig sehr schwer lösliche Substanzen (D., *Ar.* **261**, 97). Bei der Dehydrierung mit Selen bei 350° wurden Lupeylen (E II 5, 479), 1.2.5-Trimethyl-naphthalin und 6-Oxy-1.2.5-trimethyl-naphthalin isoliert (Ru., van Veen, *H.* **184**, 80; Ru., Mitarb., *Helv.* **20** [1937], 1565, 1568; vgl. Dieterle, Salomon, *Ar.* **1932**, 497). Lupeylen entsteht auch beim Behandeln von Lupeol mit Phosphorpentachlorid in Petroläther (Vesterberg, Nöjd, *B.* **59**, 661; Nöjd, *Ar.* **1927**, 388). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig bei 60—70° Dihydrolupeol (S. 557) (Ru., Mitarb., *A.* **471**, 39). Gibt mit Brom in Chloroform Lupeol-dibromid (S. 557) (D., *Ar.* **261**, 97; Z., *M.* **47**, 668). — Jodbindungsvermögen: Copping, *Biochem. J.* **22**, 1143. Gibt mit Digitonin keine schwerlösliche Verbindung und wirkt darauf nicht entgiftend (Ru., v. V.).

Verbindung $C_{30}H_{48}O_2$. *B.* Bei der Oxydation von Lupeol mit Salpetersäure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (Dieterle, *Ar.* **261**, 97). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206—207°. $[\alpha]_D^{20}$: +75° (Chloroform; c = 1). — Ist gegen Permanganat in Sodalösung

oder Aceton indifferent. Leicht löslich in kalter alkoholischer Kalilauge; fällt beim Ansäuern wieder aus. Farbreaktionen: D.

Lupeolacetat $C_{32}H_{52}O_2 = C_{30}H_{49}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 671). *V.* siehe im Artikel Lupeol. — *B.* Durch Erhitzen von Lupeol mit Acetanhydrid unter Zusatz von etwas Zinkchlorid (ZELLNER, *M.* **47**, 667) oder im Rohr auf 175° (DIETERLE, *Ar.* **261**, 96). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 212—213° (D.), 213° (ULTÉE, *Bl. Jardin bot. Buit.* [3] **5**, 243; *C.* **1923** I, 1191), 214° (NÖJD, *Ar.* **1927**, 383), 216° (Z.), 220° (korr.) (GOODSON, *Biochem. J.* **15**, 127). Leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Methanol, siedendem Alkohol und siedendem Eisessig, unlöslich in Wasser (D.). $[\alpha]_D^{20}$: +43,3° (Chloroform; c = 1) (D.); $[\alpha]_D$: +44,3° (Chloroform; c = 2) (G.). — Über Verseifung mit Magnesiumhydroxyd in siedendem verdünntem Alkohol vgl. D. Auf Zusatz von etwas Acetanhydrid und Schwefelsäure zur Lösung in Chloroform entsteht an der Berührungszone sofort eine rotbraune Färbung, während sich das Chloroform allmählich blaßgelb färbt (D.).

Bromlupeol $C_{30}H_{49}OBr = C_{30}H_{48}Br\cdot OH$ (H 672). F: 183° (korr.) (GOODSON, *Biochem. J.* **15**, 127).

Bromlupeolacetat $C_{32}H_{51}O_2Br = C_{30}H_{48}Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. F: 232° (korr.) (GOODSON, *Biochem. J.* **15**, 127).

4. *α-Allolupeol* $C_{30}H_{50}O = C_{30}H_{49}\cdot OH$. *B.* Beim Verseifen von α-Allolupeol-formiat mit alkoh. Kalilauge (NÖJD, *Ar.* **1927**, 385). — Blättchen (aus Alkohol). F: 191°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Methanol, schwer in Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: +28,8° (Chloroform; c = 12).

α-Allolupeol-formiat $C_{31}H_{50}O_2 = C_{30}H_{49}\cdot O\cdot CHO$. *B.* Entsteht im Gemisch mit β-Allolupeol-formiat beim Kochen von Lupeol mit konz. Ameisensäure (NÖJD, *Ar.* **1927**, 383). — Blättchen (aus Essigester). F: 229°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwer in Essigester, fast unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: +50,0° (Chloroform; c = 8). — Läßt sich sehr leicht verseifen.

α-Allolupeol-acetat $C_{32}H_{52}O_2 = C_{30}H_{49}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α-Allolupeol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (NÖJD, *Ar.* **1927**, 385). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwer in Alkohol. 100 cm³ Alkohol (89 Gewichtsprozent) lösen bei 20° 0,071 g. $[\alpha]_D^{15}$: +45,5° (Chloroform; c = 8).

5. *β-Allolupeol* $C_{30}H_{50}O = C_{30}H_{49}\cdot OH$. *B.* Beim Verseifen von β-Allolupeol-formiat mit 0,1 n-Kalilauge (NÖJD, *Ar.* **1927**, 386). — Amorpher Niederschlag. F: 151°. $[\alpha]_D^{15}$: +48,1° (Chloroform; c = 6).

β-Allolupeol-formiat $C_{31}H_{50}O_2 = C_{30}H_{49}\cdot O\cdot CHO$. *B.* siehe bei α-Allolupeol-formiat. — Amorpher Niederschlag. F: 180—183° (NÖJD, *Ar.* **1927**, 386). Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Essigester, löslich in Alkohol und Eisessig. $[\alpha]_D^{15}$: +48,8° (Chloroform; c = 8).

β-Allolupeol-acetat $C_{32}H_{52}O_2 = C_{30}H_{49}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Allolupeol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (NÖJD, *Ar.* **1927**, 387). — Krystalle (aus Alkohol). F: 196°. 100 cm³ Alkohol (89 Gew.-%) lösen bei 19° 0,1430 g. $[\alpha]_D^{15}$: +28,6° (Chloroform; c = 6).

6. *α-Paltreubylalkohol* $C_{30}H_{50}O = C_{30}H_{49}\cdot OH$ (H 595). Wird auf Grund des Schmelzpunktes und der Krystallform als inaktive Form des β-Amyrins aufgefaßt (VESTERBERG, *Bl.* [4] **37**, 742).

[AMMERLAHN]

7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. *1-Oxy-naphthalin, α-Naphthol, Naphthol-(1)* $C_{10}H_8O$, s. nebenstehende Formel (H 596; E I 304). *B.* Aus 2-Brom-tetralon-(1) beim Behandeln mit Alkaliacetat in alkoh. Lösung (STRAUS, BERNOULLY, MAUTNER, *A.* **444**, 168; vgl. KROLLPFEIFFER, Mitarb., *B.* **58**, 1672). Beim Erhitzen gleicher Teile von naphthionsaurem Natrium und Wasser in Gegenwart von Aluminiumoxyd bei 120 Atm. Druck auf 300° (IPATJEW, PETROW, *B.* **59**, 1738). Ausbeute an α-Naphthol beim Erhitzen von Naphthionsäure mit Natronlauge unter Druck unter verschiedenen Bedingungen: FIERZ, *Helv.* **8**, 321. Beim Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-diazid-(2) mit Zinn(II)-chlorid und rauchender Salzsäure (BAMBERGER, BÖCKING, KRAUS, *J. pr.* [2] **105**, 259). Über Bildung von α-Naphthol im Körper trächtiger Tiere nach Eingabe von Naphthalin vgl. LINDBERG, *C.* **1922** I, 103.

OH

Physikalische Eigenschaften.

Krystalle (aus Benzol). Existiert nach QUERCIGH (Sulle relazioni cristallografiche e d'isomorfismo fra naftalina, α-naftolo e β-naftolo [Turin 1919], S. 18; *C.* **1920** III, 834) nur in der einen, von GROTH (*A.* **152** [1869], 284) beschriebenen monoklin-prismatischen Modifikation. Röntgenographische Untersuchung: HERZOG, *Phys. Z.* **27**, 379; *C.* **1926** II, 558. F: 95,0° (ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* **48**, 1283), 95,8—96,0° (MAY, BERLINER, LYNCH, *Am. Soc.* **49**, 1012). Kp_{760}: 288° (korr.) (geringe Zersetzung) (M., B., L.). Dampfdruck zwischen ca. 135° und 300°: M., B., L. D^{10}: 1,286 (QU.); $D_4^{99,3}$: 1,0989 (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 206); Dichte zwischen 100,5° (1,103) und 134,7° (1,076): BHATNAGAR, SINGH, *J. indian chem. Soc.* **6**, 264; *C.* **1929** II, 1274. Oberflächenspannung zwischen 100,5° (38,88 dyn/cm) und 134,7° (35,51 dyn/cm): BH., S. Parachor: BH., S. Molekularwärme von festem α-Naphthol zwischen 25° (39,9 cal) und dem Schmelzpunkt (54,7 cal) und von flüssigem α-Naphthol zwischen dem Schmelzpunkt (66,6 cal) und 180°: ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* **48**, 1286. Schmelzwärme: 5,610 kcal/Mol (A., L., J.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1185,0 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, STARCZEWSKA, *J. Chim. phys.* **22**, 400; **23**, 822; vgl. VALEUR, *Bl.* [3] **19** [1898], 513; *A. ch.* [7] **21** [1900], 540). $n_{\alpha}^{99,3}$: 1,6140; $n_D^{99,3}$: 1,6224; $n_{\beta}^{99,3}$: 1,6466 (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 206). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und von Lösungen in Hexan: DE LASZLO, *Pr. roy. Soc.* [A] **111**, 360; *C.* **1926** II, 536; in Alkohol: MARCHLEWSKI, MOROZ, *Bl.* [4] **35**, 478; DE L.; KÖNIG, KÖHLER, *B.* **55**, 2142. Ultraviolett-Absorption der Lösung in überschüssiger verdünnter Natronlauge bei Gegenwart von Natriumsulfit: MOIR, *Soc.* **1927**, 1811. Ultrarot-Absorptionsspektrum der Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff zwischen 2,7 und 10 μ: STANG, *Phys. Rev.* **9** [1917], 548. Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004. Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2403. Luminescenz im Kathodenlicht: MARSH, *Soc.* **1927**, 128. Die von O. FISCHER (*Z. wiss. Phot.* **6**, 317; *C.* **1908** II, 1406) im Kathoden-Luminescenzspektrum des α-Naphthols gefundenen drei breiten Banden zwischen 410 und 470 mμ sind nach MARSH (*Soc.* **1927**, 130) auf beigemengtes Anthracen zurückzuführen.

Extrahierbarkeit von α-Naphthol aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347. Bei 20° lösen 100 g Cyclohexanol 77,6 g, 100 g 1-Methyl-cyclohexanol-(2) 69,7 g, 100 g 1-Methyl-cyclohexanol-(3) 84,1 g, 100 g 1-Methyl-cyclohexanol-(4) 75,7 g α-Naphthol (WEISSENBERGER, SCHUSTER, *Z. ang. Ch.* **38**, 626). Kryoskopisches Verhalten in Campher: HANTZSCH, *B.* **58**, 684. Thermische Analyse binärer Systeme, deren Zustandsdiagramme einfache Eutektika aufweisen, s. in der Tabelle auf S. 574. Thermische Analyse der binären Systeme (Zustandsdiagramme mit zwei und mehr Eutektika) mit d-Fenchon: KREMANN, DIETRICH, *M.* **44**, 176; mit Acetophenon: KRE., MARKTL, *M.* **41**, 47; mit Dibenzylidenaceton und mit Dianisylidenaceton: PFEIFFER, *A.* **440**, 248; mit Anilin: KRE., LUPFER, ZAWODSKY, *M.* **41**, 512; mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und mit 4-Methoxy-ω-[4-dimethylamino-benzyliden]-acetophenon: PF., *A.* **440**, 288, 289; vgl. PF., *Z. anorg. Ch.* **137**, 286; mit Acridin: KRE., SLOVAK, *M.* **41**, 13; mit 1.4-Dimethyl-2.5-dioxo-piperazin: PF., WANG, *Z. ang. Ch.* **40**, 988. Thermische Analyse binärer Systeme (Zustandsdiagramme unvollständig) mit Zimtaldehyd: KREMANN, ZECHNER, *M.* **46**, 178, 181; mit Chalkon: PFEIFFER, *A.* **440**, 247, 259. Thermische Analyse des ternären Systems mit Chinon und Nitrobenzol: KRE., Mitarb., *M.* **43**, 293. Dampfdruck von Gemischen mit Methanol bei 20°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, MAYER, *M.* **45**, 450. Dichte einer Lösung in Chinolin bei 19,9°: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 206. Viscosität und Oberflächenspannung von Gemischen mit Methanol bei 20°: WEI., SCHU., MAYER, *M.* **45**, 453. Bewegung auf Wasser: KARCZAG, ROBOZ, *Bio. Z.* **162**, 23. Art und Geschwindigkeit der Ausbreitung auf Wasser: RAMDAS, *Indian J. Phys.* **1**, 21; *C.* **1926** II, 1935. Brechungsindices einer Lösung in Chinolin bei 19,9°: KRO. Fluorescenz von α-Naphthol in alkal. Lösung bei Ultraviolett-Bestrahlung: EISENBRAND, *Pharm. Ztg.* **74**, 250; *C.* **1929** II, 458. Gemische aus Borsäure und geringen Mengen α-Naphthol zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung grünes Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659).

Hemmende Wirkung auf verschiedene Reaktionen: GALLAGHER, *Biochem. J.* **18**, 35; MOUREU, DUFRAISSE, JOHNSON, *Bl.* [4] **43**, 588; M., D., *C. r.* **174**, 259; BASF, D.R.P. 330741; *C.* **1921** II, 506; *Frdl.* **13**, 640; SMITH, WOOD, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 692; TARADOIRE, *C. r.* **182**, 62; BUTKOW, *Neft. Chozjajstvo* **10**, 388; *C.* **1926** II, 305. Einfluß auf die Inversion von Saccharose durch Salzsäure: WATERMAN, GROOT, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 682; *C.* **1921** I, 131.

Chemisches Verhalten.

Beim Leiten von α-Naphthol-Dampf durch ein mit Glasringen gefülltes, auf 660° erhitztes Quarzrohr entstehen unter teilweiser Verkohlung Naphthalin, α-Dinaphthylenoxyd, ein Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{28}$ (E II 5, 529), Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff (HAGEMANN, *Z. ang. Ch.* **42**, 360; vgl. MERZ, WEITH, *B.* **14** [1881], 197). Photooxydation in Gegenwart von fluorescierenden Farbstoffen: CARTER, *Biochem. J.* **22**, 578. Die von HENRIQUES (*B.* **21**,

Thermische Analyse binärer Systeme.

α-Naphthol mit	Eutektikum		
	Temp. °	Gew.-% α-Naphthol	Mol-% α-Naphthol
Arsentribromid [14])	20,8		20
Naphthalin [15])	61		38
4-Jod-diphenyl [12])	73	43	
Diphenylmethan [3])	19,6	7,5	
Triphenylmethan [4])	ca. 63	30	
β-Naphthol [15])	68,5		64
Benzhydrol [8])	18	35	
Salicylaldehyd [10])	—20	40	
3-Oxy-benzaldehyd [6])	61,5	60	
Chloressigsäure, α-Modifikation [11])	47,5	37,1	
Chloressigsäure, β-Modifikation [11])	43,9	32,5	
Zimtsäure [9])	68	63	
Dimethyloxalat [9])	26	51	
Bernsteinsäure [9])	90,5	98	
Harnstoff [13])	65		67
β-Naphthylamin [16])	52	56,5	
3-Amino-phenol [2])	69	70	
4-Amino-phenol [2])	82	86	
Azobenzol [7])	48	33,5	
Carbazol [1])	90	93	
Succinimid [5])	57	71	

[1]) KREMANN, SLOVAK, *M.* **41**, 25. — [2]) KRE., LUPFER, ZAWODSKY, *M.* **41**, 514, 538. — [3]) KRE., FRITSCH, *M.* **41**, 637. — [4]) KRE., ODELGA, ZA., *M.* **42**, 133, 135. — [5]) KRE., DIETRICH, *M.* **44**, 155. — [6]) KRE., POGANTSCH, M. **44**, 166. — [7]) KRE., ZECHNER, WEBER, *M.* **45**, 306. — [8]) KRE., DRAŽIL, *M.* **45**, 349. — [9]) KRE., ZE., DR., *M.* **45**, 361, 368. — [10]) KRE., ZE., *M.* **46**, 179. — [11]) MAMELI, COCCONI, *G.* **53**, 155. — [12]) PFEIFFER, SCHMITZ, INOUE, *J. pr.* [2] **121**, 80. — [13]) PUSCHIN, KÖNIG, *M.* **49**, 81. — [14]) PU., LÖWY, *Z. anorg. Ch.* **150**, 172. — [15]) E. QUERCIGH, Sulle relazioni cristallografiche e d'isomorfismo fra naftalina, α-naftolo e β-naftolo [Turin 1919], S. 34, 37; *C.* **1920** III, 834. — [16]) RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111**, 250, 251; RH., KIRCHEISEN, *J. pr.* [2] **113**, 352.

1608, 1614) bei der Einw. von alkal. Permanganat-Lösung auf α-Naphthol neben anderen Produkten erhaltene Verbindung $C_{20}H_{14}O_8$(?) ist als Diphthalylsäure erkannt worden (DISCHENDORFER, *M.* **50**, 97). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung Cyansäure (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **172**, 686), in ammoniakalischer Silbersalz-Lösung wenig Blausäure (FOSSE, HIEULLE, *C. r.* **174**, 41; *C. r. Soc. Biol.* **86**, 180; *C.* **1922** I, 1228). Geschwindigkeit der Oxydation durch Kaliumeisen(III)-cyanid, Kaliummolybdän(V)-cyanid, Kaliumwolfram(V)-cyanid, Chinon oder 2.6-Dichlor-chinon bei 23° und 60° in 0,2 n-Salzsäure oder in Puffergemischen von p_H 2,0—7,8: CONANT, PRATT, *Am. Soc.* **48**, 3222, 3227, 3229, 3232. Gibt beim Kochen mit überschüssigem Natrium und Alkohol in Toluol oder Solventnaphtha 5.6(oder 7.8)-Dihydro-naphthol-(1) (?) (S. 559) (ROWE, LEVIN, *Soc.* **119**, 2025). Bei der Einw. von Natrium auf α-Naphthol in flüssigem Ammoniak entsteht Tetralol-(5) (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 965). Geschmolzenes oder in Tetralin gelöstes α-Naphthol liefert bei der Hydrierung mit mehr als 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart nickelhaltiger Katalysatoren unter Druck bei ca. 200° hauptsächlich Tetralin neben Tetralol-(5) und Tetralon-(1); erfolgt die Hydrierung unter Druck bei 120—180°, bis 1,5 Mol Wasserstoff aufgenommen sind, so wird Tetralon-(1) Hauptprodukt, daneben entstehen Tetralol-(5) und sehr wenig oder kein Tetralin (SCHROETER, *A.* **426**, 88; SCH., Tetralin-Ges., D.R.P. 352720; *C.* **1922** IV, 158; *Frdl.* **14**, 457). BROCHET, CORNUBERT (*C. r.* **172**, 1499; *Bl.* [4] **31**, 1281) erhielten bei der Reduktion mit 2 Mol Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel unter Druck bei ca. 130° vorwiegend Tetralol-(1) neben Tetralol-(5). Katalytische Hydrierung in Gegenwart von Aluminiumoxyd unter Druck bei 470—480°: KLING, FLORENTIN, *Bl.* [4] **41**, 1349.

α-Naphthol liefert mit überschüssigem Brom in Gegenwart von wenig Eisenpulver 2.3.4.6.7-Pentabrom-naphthol-(1) (KOHN, SCHWARZ, *M.* **46**, 351). Bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf eine gekühlte Lösung von α-Naphthol in Benzol-Petroläther entstehen 2-Nitro-naphthol-(1) und 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (WIELAND, *B.* **54**, 1780). Gibt mit Brom und konz. Salpetersäure ein Gemisch von Bromnitromethanen (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **45**, 480). α-Naphthol setzt sich mit Chlorsulfonsäure schon bei Raumtemperatur je

nach den Mengenverhältnissen zu Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid oder Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7)-trichlorid um; bei höheren Temperaturen wurden außerdem Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) und ein Trichlornaphthalinsulfonsäurechlorid vom Schmelzpunkt 214° (Zers.) isoliert (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 191). Beim Eintragen von Schwefel in eine Lösung von α-Naphthol in warmer Natronlauge entsteht Bis-[1-oxy-naphthyl-(x)]-trisulfid (WATSON, DUTT, *Soc.* **121**, 2418). Liefert mit Dischwefeldichlorid in Chloroform bei 0° Bis-[4-chlor-1-oxy-naphthyl-(2)]-disulfid (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2392). Gibt in essigsaurer Lösung mit 1 Mol Quecksilber(II)-acetat 2-Acetoxymercuri-naphthol-(1), mit 2 Mol Quecksilber(II)-acetat 2.4-Bis-acetoxymercuri-naphthol-(1) (GADAMER, *Z. ang. Ch.* **26** [1913], 628; BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89** [1914], 133; vgl. a. KRYNSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 75; *C.* **1928** II, 2143).

α-Naphthol gibt mit Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Kupferpulver in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge hauptsächlich 4-Oxy-naphthoesäure-(1)-methylester neben 4-Oxy-naphthalin-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester, in wäßrig-äthylalkoholischer Natronlauge hauptsächlich 4-Oxy-naphthoesäure-(1)-äthyl-ester und wenig Bis-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton, in wäßrig-isoamylalkoholischer Natronlauge hauptsächlich Bis-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 373737; *C.* **1923** IV, 593; *Frdl.* **14**, 729). Reaktion mit Acetylen s. u. Beim Behandeln von α-Naphthol mit Benzylchlorid und Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad entsteht fast quantitativ Benzyl-α-naphthyl-äther; beim Kochen von α-Naphtholnatrium mit Benzylchlorid in Toluol erhält man 2-Benzyl-naphthol-(1) (CLAISEN, *Z. ang. Ch.* **36**, 478; *A.* **442**, 237, 242). Beim Erhitzen von α-Naphtholnatrium mit Benzylchlorid in wäßr. Lösung entsteht neben Benzyl-α-naphthyläther hauptsächlich C-benzyliertes α-Naphthol (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2067).

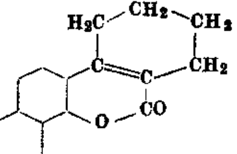
Beim Auftropfen einer Lösung von α-Naphthol in Methanol auf Aluminiumoxyd bei ca. 400° entstehen anscheinend methylierte Naphthaline (PLÜSS, *Helv.* **8**, 511). Wärmetönung bei der Addition an Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 745. α-Naphthol kondensiert sich mit Cyclohexanol in Gegenwart von Zinkchlorid bei 150—170° zu 2-Cyclohexyl-naphthol-(1) und 4-Cyclohexyl-naphthol-(1) (ALBERTI, *A.* **450**, 309). Reagiert mit Triphenylcarbinol in Eisessig + konz. Schwefelsäure unter Bildung von 4-Trityl-naphthol-(1) und 2.4-Ditrityl-naphthol-(1) (HARDY, *Soc.* **1929**, 1006). Beim Behandeln einer alkoh. α-Naphthol-Lösung mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure entsteht Bis-[4-oxy-naphthyl-(1)]-methan (ZAMPARO, *Boll. chim.-farm.* **64**, 99; *C.* **1925** I, 2457). Analog entsteht mit nascierendem Acetaldehyd (aus Acetylen, Quecksilbersalz und Schwefelsäure) 1.1-Bis-[4-oxy-naphthyl-(1)]-äthan (WENZKE, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **46**, 178). Liefert beim Kochen mit der additionellen Verbindung aus Knallquecksilber und Kaliumcyanid (H **2**, 68) in Alkohol 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-nitril (PASSERINI, GRULIS, *G.* **56**, 834).

Verlauf und Geschwindigkeit der Reaktion mit Acetylbromid in Äther und in Benzol bei 25°: BASSETT, TAYLOR, *Soc.* **1929**, 1575. α-Naphthol kondensiert sich mit Acetonitril in Äther bei Gegenwart von Chlorwasserstoff zu den Hydrochloriden des Acetimino-α-naphthyläthers und des Methyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-ketimids (HOUBEN, *B.* **59**, 2888). Analog verläuft die Reaktion mit Trichloracetonitril; bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht Trichlormethyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton (H., FISCHER, *B.* **60**, 1773). Bei längerem Erhitzen von α-Naphthol mit wasserfreier Oxalsäure und konz. Schwefelsäure auf 130° entsteht 3.4;5.6-Dibenzo-xanthon (CLAR, *B.* **62**, 357; vgl. GRABOWSKY, *B.* **4** [1871], 725; HÖNIG, *M.* 1 [1880], 251). Liefert mit 1 Mol Oxalylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wenig 6.7-Benzo-cumarandion (GIUA, DE FRANCISCIS, *G.* **54**, 515; vgl. dagegen FRIES, *A.* **442**, 275 Anm.). Gibt mit Phthalsäureanhydrid und Zinkchlorid bei 100° α-Naphthofluoran, 9-Oxy-naphthacen-chinon, α-Naphtholphthalein vom Schmelzpunkt 234—235° und α-Naphtholphthalein vom Schmelzpunkt 209°[1]) (COPISAROW, *Soc.* **117**, 216). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 190° (BAYER & Co., D.R.P. 298345; *C.* **1917** II, 256; *Frdl.* **13**, 390) oder in Gegenwart von japanischer saurer Erde auf 250—260° (TANAKA, WATANABE, *Bl. chem. Soc. Japan* **3**, 289; *C.* **1929** I, 752) entsteht 9-Oxy-naphthacenchinon. Reagiert analog mit 3.6-Dichlor-phthalsäure in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 200° unter Bildung von 1.4-Dichlor-9-oxy-naphthacenchinon (B. & Co., D.R.P. 298345). Gibt mit Phthalylchlorid in Schwefelkohlenstoff wenig α-Naphtholphthalein vom Schmelzpunkt 253—254°[1]) und 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (SCHULENBURG, *B.* **53**, 1448).

Bei der Einw. von Alkalirhodanid und Brom auf α-Naphthol in Methanol oder 96%iger Essigsäure erhält man je nach den angewandten Mengenverhältnissen 4-Rhodan-naphthol-(1) oder 2.4-Dirhodan-naphthol-(1) (KAUFMANN, OEHRING, *B.* **59**, 192; I. G. Farbenind., D.R.P. 484360, 491225; *C.* **1929** II, 3251; **1930** I, 2631; *Frdl.* **16**, 434, 436; vgl. KAU., LIEPE, *Ber.*

[1]) Vgl. dazu E I **18**, 384.

dtsch. pharm. Ges. **33**, 148; *C.* **1923** III, 612; KAU., KÖGLER, *B.* **58**, 1555). Beim Behandeln mit Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und konz. Schwefelsäure entsteht 3.4-Tetramethylen-7.8-benzo-cumarin (s. nebenstehende Formel; Syst.Nr. 2468) (SEN, BASU, *J. indian chem. Soc.* **5**, 474; *C.* **1928** II, 2241). Liefert mit 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure in konz. Schwefelsäure unter Kühlung α-Naphtholphthalein vom Schmelzpunkt 253—254°[1]) und wenig α-Naphthofluoran (SCHULENBURG, *B.* **53**, 1454).



Liefert beim Kochen mit Benzoisonitril in Benzol 3-Phenylimino-2.2-dianilino-6.7-benzo-cumaran und andere Produkte (PASSERINI, *G.* **55**, 557). Kondensiert sich mit Phenylsenföl in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu 1-Oxy-thionaphthoesäure-(2)-anilid (MAYER, MOMBOUR, *B.* **62**, 1922), in Äther in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff zu 4-Oxy-thionaphthoesäure-(1)-anilid(?) (KARRER, WEISS, *Helv.* **12**, 556; MAY., Mo.; vgl. a. RIVIER, KUNZ, *Helv.* **15** [1932], 380); bei der Kondensation in Äther in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhält man ein Gemisch beider Verbindungen (MAY., Mo.). Bildung eines nicht näher beschriebenen Indophenols beim Aufbewahren einer Lösung äquimolekularer Mengen α-Naphthol und p-Phenylendiamin in Wasser bei Luftzutritt und Einfluß verschiedener Zusätze, z. B. Metallsalzen, Blausäure, Aminosäuren oder Polypeptiden, auf die Indophenolbildung: WERTHEIMER, *Fermentf.* **8**, 496; *C.* **1926** II, 696; vgl. GALLAGHER, *Biochem. J.* **18**, 34. Einw. von Cumarin-aldehyd-(6) auf α-Naphthol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 120—130°: SEN, CHAKRAVARTY, *Am. Soc.* **50**, 2431, 2435.

Biochemisches Verhalten.

Oxydation durch Pilzfermente: LUTZ, *C. r.* **183**, 96; durch Pilzfermente in Gegenwart von Jod, Natriumjodid oder Hydrochinon: L., *C. r.* **183**, 918. Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Peroxydase aus Mangoldwurzeln und Kartoffeln: GALLAGHER, *Biochem. J.* **17**, 523.

Über das physiologische Verhalten von α-Naphthol vgl. J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 191. Anthelminthische Wirkung: RICO, *C. r. Soc. Biol.* **97**, 882; *C.* **1928** II, 689. Schädigende Wirkung auf Bohnenblätter: MOORE, CAMPBELL, *J. agric. Res.* **28** [1924], 402.

Verwendung.

Beispiele für die Verwendung von α-Naphthol als Komponente für Azofarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 346250; *C.* **1922** II, 445; *Frdl.* **14**, 975; Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 416379, 462182; *C.* **1925** II, 1901; **1928** II, 1389; *Frdl.* **14**, 1500; **16**, 945. Bildung von Azofarbstoffen durch Einw. von α-Naphthol auf diazotierte Wolle oder Seide vgl. z. B. GROOT, *Chem. Weekb.* **21**, 453; *C.* **1925** I, 168; MOREL, SISLEY, *Bl.* [4] **41**, 1219, 1221. Überführung in Kunstharze durch Kondensation mit Benzylchlorid: KALLE & Co., D.R.P. 346384; *C.* **1922** II, 1140; *Frdl.* **14**, 1200; mit Formaldehyd und anderen Aldehyden oder Ketonen: Bakelite G. m. b. H., D.R.P. 375638; *C.* **1923** IV, 602; *Frdl.* **14**, 1137; BUCHERER, D.R.P. 399677; *C.* **1924** II, 1520; *Frdl.* **14**, 1155; Höchster Farbw., D.R.P. 362382; *C.* **1923** II, 920; *Frdl.* **14**, 1160; BASF, D.R.P. 407668; *C.* **1925** I, 1818; *Frdl.* **14**, 1182; durch Behandeln des Kondensationsprodukts aus α-Naphthol, Schwefel und Ätznatron mit Acetanhydrid in Benzol: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 418498; *C.* **1926** I, 251; *Frdl.* **15**, 1186. Überführung in künstliche Gerbstoffe: Elektrochem. Werke, BOSSHARD, STRAUSS, D.R.P. 386012; *C.* **1924** I, 1730; *Frdl.* **14**, 592; Höchster Farbw., D.R.P. 389579; *C.* **1924** II, 1424; *Frdl.* **14**, 598; KÄMPF, D.R.P. 436446; *C.* **1927** I, 220; *Frdl.* **15**, 1308. Herstellung eines als Gerbstoff oder Textilhilfsmittel geeigneten schwefelhaltigen Kondensationsprodukts durch Erhitzen mit Schwefel und konz. Schwefelsäure: HASSLER, D.R.P. 410973; *C.* **1925** I, 2599; *Frdl.* **15**, 1290.

Analytisches.

Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 302; BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. III [Berlin 1932], S. 824; E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 387.

Mikrochemischer Nachweis durch Krystallhabitus, Farbreaktionen, Überführung in additionelle Verbindungen mit Pikrinsäure, Benzochinon-(1.4) und Naphthochinon-(1.4) und durch Kondensation mit 4-Nitroso-dimethylanilin: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 44. Nachweis durch Überführung in [4-Nitro-benzyl]-α-naphthyl-äther: LYMAN, REID, *Am. Soc.* **42**, 616. Zum Nachweis von α-Naphthol in β-Naphthol kocht man die alkal. Lösung mit chloroformfreiem Tetrachlorkohlenstoff und

[1]) Vgl. a. S. 575 Anm.

Kupfer, wobei nur α-Naphthol einen Farbstoff gibt (DRIVER, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 206 T; *C.* **1924** II, 2068; vgl. CALLAN, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 125 T; *C.* **1925** I, 2457). Unterscheidung von β-Naphthol mit Hilfe der Farbreaktion mit Cellulose und konz. Schwefelsäure: LEWISCH, *Melliand Textilb.* 7, 863; *C.* **1926** II, 2991.

Farbreaktionen einer mit etwas Wasserstoffperoxyd versetzten Lösung von α-Naphthol in Alkohol beim Unterschichten mit konz. Schwefelsäure: ZAMPARO, *Boll. chim.-farm.* **64**, 97; *C.* **1925** I, 2457. Gibt mit Wasserstoffperoxyd und Blut eine dunkelviolette Färbung (LOELE, *C.* **1925** I, 676). Gibt mit salpetriger Säure noch in sehr starker Verdünnung eine intensive Gelbfärbung, besonders bei nachträglichem Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge (DUBSKÝ, OKÁČ, *R.* **46**, 298). Mit Selendioxyd oder Natriumselenit in konz. Schwefelsäure entsteht zunächst eine smaragdgrüne Färbung, nach einiger Zeit ein rostbrauner Niederschlag (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 811; *C.* **1926** II, 925). Gibt beim Erwärmen mit sehr verd. Kupfersalz-Lösung unter Zusatz einiger Tropfen 0,01 n-Salzsäure eine blauviolette Färbung (empfindlicher Nachweis von Kupfer) (ALOY, VALDIGUIÉ, *Bl.* [4] **31**, 1179). Versetzt man einige Tropfen einer 1%igen Lösung von α-Naphthol in Alkohol zunächst mit ebensoviel sehr verd. Blausäure und dann mit sehr verd. Kupfersalz-Lösung, so entsteht eine bläuliche Färbung (empfindlicher Nachweis von Kupfer) (ROSENTHALER, *Mikroch.* **2**, 121; *C.* **1924** II, 2539). Gibt bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit Millons Reagens eine grünlichgelbe Färbung (CHAPIN, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 772; *C.* **1920** IV, 666). Versetzt man die wäßrig-alkoholische Lösung mit Natriumnitrit und einigen Tropfen saurer Quecksilber(II)-sulfat-Lösung, so entsteht ein roter Niederschlag (ESCAÏCH, *J. Pharm. Chim.* [7] **22**, 141; *C.* **1920** IV, 598). Die äther. Lösung gibt mit Blei(IV)-oxyd eine blaurote Färbung (GOLDSCHMIDT, *B.* **55**, 3196). Farbreaktionen mit Natriumkobalt(III)-nitrit: MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 716; mit Nitroprussidnatrium bei Gegenwart von alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P.C.H.* **67**, 568; *C.* **1926** II, 2207; **1928** I, 1557.

Zur Farbreaktion mit Formaldehyd-Schwefelsäure vgl. noch EKKERT, *P. C. H.* **68**, 565; *C.* **1927** II, 2696; **1928** I, 1558; WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 250; *C.* **1929** II, 2702. Farbreaktionen mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Furfurol und anderen Aldehyden in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT. α-Naphthol gibt mit Vanillin in konz. Salzsäure eine rubinrote Färbung mit blauer Fluorescenz (EKKERT; vgl. WEHMANS, *Pharm. Ztg.* **43**, 634; *C.* **1898** II, 830). Farbreaktionen mit äther. Ölen in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *C.* **1928** II, 2199. Farbreaktionen mit Dioxyaceton in schwefelsaurer Lösung bei Abwesenheit oder in Gegenwart von verd. Bromwasserstoffsäure: WARE. Über Farbreaktionen von Zuckern mit α-Naphthol in Eisessig (Abänderung der Molisch-Udránszkyschen Reaktion) vgl. WONG, *Chin. J. Physiol.* **2**, 255; *C.* **1928** II, 2492. α-Naphthol gibt mit Weinsäure in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen eine grüne, in Blau übergehende Färbung (WARE), mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure eine vergängliche orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 375; *C.* **1927** II, 143). Versetzt man 1 cm^3 einer ca. 15%igen wäßr. Lösung von p-Toluolsulfonsäure-chloramid-natrium in der Kälte mit 4 cm^3 einer 1%igen alkoh. α-Naphthol-Lösung, so entsteht eine violette Färbung (BERTHELOT, MICHEL, *Bl. Sci. pharmacol.* **26**, 405; *C.* **1920** II, 425). Gibt in alkal. Lösung bei Gegenwart von Natriumhypochlorit mit freien oder in Proteinen gebundenem Arginin sowie einer Reihe substituierter Guanidine rote Färbungen (POLLER, *B.* **59**, 1927; vgl. SAKAGUCHI, *J. Biochem. Tokyo* **5**, 25, 134; *C.* **1925** II, 1547; **1926** I, 1419).

Nachweis durch Kuppeln mit 4-Nitrobenzol-diazoniumchlorid-(1) und spektroskopische Untersuchung von alkal. Lösungen des entstandenen Farbstoffes in Wasser, Alkohol und Aceton: PALKIN, WALES, *Am. Soc.* **46**, 1490; W., P., **48**, 812. Mit Natriumnitrit und Sulfanilsäure in essigsaurer Lösung entsteht eine gelborange Färbung (Nachweis von Nitriten) (VÁGI, *Fr.* **66**, 103; vgl. RICHARDSON, *Chem. N.* **65**, 18; *C.* **1892** I, 301). Farbreaktionen mit den Diazoverbindungen aus 2-Amino-anthrachinon, Benzidin und aus verschiedenen Aminoazofarbstoffen (Nachweis von Nitriten): DUBSKÝ, OKÁČ, *R.* **46**, 298. Farbreaktion mit Atropin und anderen Alkaloiden in Gegenwart von konz. Schwefelsäure: EKKERT, *P.C.H.* **69**, 530; *C.* **1928** II, 699, 1595.

Bestimmung von α-Naphthol durch Titration mit Rhodan in Tetrachlorkohlenstoff: KAUFMANN, GAERTNER, *B.* **57**, 933. Über Versuche zur Bestimmung als Monojod-α-naphthol durch Umsetzung mit dem Natrium- oder Kaliumsalz des p-Toluolsulfonsäure-chloramids oder -bromamids in Gegenwart von Kaliumjodid-Lösung vgl. ROBERTS, *Soc.* **123**, 2709. Verhalten bei der Jodzahlbestimmung nach HÜBL und WIJS: MAC LEAN, THOMAS, *Biochem. J.* **15**, 321. Bestimmung geringer Mengen α-Naphthol in β-Naphthol mit Hilfe von p-Nitrodiazobenzol: LIEBMANN, *J. Soc. chem. Ind.* **16**, 294; *C.* **1897** II, 228; PROCHAZKA, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 944; *C.* **1923** IV, 935; CALLAN, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 126 T; *C.* **1925** I, 2457.

Additionelle Verbindungen und Salze des α-Naphthols.

Verbindung von α-Naphthol mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol $C_{10}H_8O + C_6H_3O_4N_2Cl$. F: 100° (I. G. Farbenind., D.R.P. 462151; *C.* **1929** I, 2686; *Frdl.* **16**, 332). —

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_8O + C_6H_3O_6N_3$ (E I 306). D: 1,50 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 10). — Verbindung mit 2.4-Dinitro-toluol $C_{10}H_8O + C_7H_6O_4N_2$. F: 97—98° (I. G. Farbenind., D.R.P. 462151; *C.* **1929** I, 2686; *Frdl.* **16**, 332). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_{10}H_8O + C_7H_5O_6N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 125° (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 10), 110° (HERTEL, *A.* **451**, 207). D: 1,50 (SK., EI.). — Verbindung mit 2.4-Dinitro-anisol $C_{10}H_8O + C_7H_6O_5N_2$. F: 85° (I. G. Farbenind., D.R.P. 462151; *C.* **1929** I, 2686; *Frdl.* **16**, 332). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-m-kresol $C_{10}H_8O + C_7H_5O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 159° (DATTA, MISRA, BARDHAN, *Am. Soc.* **45**, 2432). Explodiert bei 472°.

Ammonium-α-naphtholat $NH_4 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. Amorph. Ist bei 0° farblos, bei höherer Temperatur schwach rotviolett. Gibt an der Luft Ammoniak ab (BRINER, MORF, *Helv.* **11**, 928). Dissoziationsdruck bei 0° und 20°: B., M. — $NaO \cdot C_{10}H_7$ (E I 306). Krystalle. F: 44—45° (MELDRUM, PATEL, *J. indian chem. Soc.* **5**, 94; *C.* **1928** I, 2388). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Lösung: KÖNIG, KÖHLER, *B.* **55**, 2142. — $KO \cdot C_{10}H_7 + 4C_{10}H_8O + 5H_2O$. Grünes amorphes Pulver. Verkohlt bei hoher Temperatur (MEYER, *Fr.* **64**, 76). Wird durch Wasser zersetzt. — $TlO \cdot C_{10}H_7$. Tafeln. Schmilzt bei 180—190° (CHRISTIE, MENZIES, *Soc.* **127**, 2373). Zeigt starke Doppelbrechung. — Uranylsalz. Hellbraunes mikrokrystallinisches Pulver. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther (MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 242, 271).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus α-Naphthol.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_8$(?) (H 605). Die von HENRIQUES (*B.* **21** [1888], 1614) unter dieser Formel beschriebene Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_6$ und ist als Diphthalylsäure (Syst. Nr. 1360) erkannt worden (DISCHENDORFER, *M.* **50**, 97).

Phenylhydrazinderivat $C_{26}H_{18}O_6N_2$(?) (H 605). Die von HENRIQUES (*B.* **21** [1888], 1615) unter dieser Formel beschriebene Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{22}O_4N_4$ und ist als Diphthalylsäure-bis-phenylhydrazon (Syst. Nr. 2051) erkannt worden (DISCHENDORFER, *M.* **50**, 99).

Verbindung $C_{19}H_{10}O_6$(?) (H 605). Die von HENRIQUES (*B.* **21** [1888], 1615) unter dieser Formel beschriebene Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{16}H_8O_5$ und ist als Anhydroverbindung der Diphthalylsäure erkannt worden (DISCHENDORFER, *M.* **50**, 98).

Verbindung $C_{22}H_{12}O_2$ (H 606). Die von HOENIG (*M.* **1** [1880], 251) unter dieser Formel beschriebene Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{12}O_2$ und ist als 3.4;5.6-Dibenzoxanthon erkannt worden (CLAR, *B.* **62**, 354; vgl. GRABOWSKI, *B.* **4** [1871], 725).

Funktionelle Derivate des α-Naphthols.

1-Methoxy-naphthalin, Methyl-α-naphthyl-äther, α-Naphthol-methyläther, α-Naphthanisol $C_{11}H_{10}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$ (H 606; E I 306). Kathoden-Lumineszenzspektrum: MARSH, *Soc.* **1927**, 128. — Beim Erwärmen von 10 Tln. α-Naphthol-methyläther mit ca. 4 Tln. Brom in Eisessig auf 80° erhält man 4-Brom-1-methoxy-naphthalin, während sich unterhalb 80° vorwiegend 2-Brom-1-methoxy-naphthalin bildet (FOURNEAU, TRÉFOUEL, *Bl.* [4] **43**, 455). Reagiert mit 2 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von 2.4-Dibrom-1-methoxy-naphthalin (KOHN, SCHWARZ, *M.* **46**, 347, 350). Beim Eintragen in auf —10° abgekühlte absolute Salpetersäure und Stehenlassen des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur bildet sich 2.4.5-Trinitro-1-methoxy-naphthalin (TALEN, *R.* **47**, 347, 348; vgl. STAEDEL, *A.* **217** [1883], 172). Gibt mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol schon bei gewöhnlicher Temperatur 4.4'-Dimethoxy-dinaphthyl-(1.1') (SCHOLL, SEER, *B.* **55**, 334). Beim Eintragen von α-Naphthol-methyläther in ein Gemisch aus Acetanhydrid und Sulfoessigsäure bildet sich Methyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton (SCHNEIDER, KUNAU, *B.* **54**, 2304). Gibt beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 150° α-Naphthol (WASER, SANDER, *Helv.* **8**, 111). Reagiert mit Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (COHN, *P. C. H.* **55** [1914], 744; SCHULENBURG, *B.* **53**, 1454; SCHOLL, SEER, ZINKE, *M.* **41**, 597), Nitrobenzol (SCHOLL, S., Z.) oder Tetrachloräthan (FIESER, DIETZ, *Am. Soc.* **51**, 3144) unter Bildung von 2-[4-Methoxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure; diese Verbindung entsteht auch, wenn man ein Gemisch aus α-Naphthol-methyläther, Phthalylchlorid und Schwefelkohlenstoff allmählich mit Aluminiumchlorid versetzt und das Reaktionsgemisch mit Eiswasser behandelt; läßt man das Reaktionsgemisch einige Tage stehen, so erhält man 3.3-Bis-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-phthalid (SCHU.), das auch beim Behandeln von α-Naphthol-methyläther mit 2-[4-Methoxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure und konz. Schwefelsäure unter Kühlung erhalten wird (SCHU.). Liefert beim Erhitzen mit Kautschukbromid in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid auf 110—120° Bis-α-[methoxy-naphthyl]-hydrokautschuk (H 30, 63) (GEIGER, *Helv.* **10**, 536).

1-Äthoxy-naphthalin, Äthyl-α-naphthyl-äther, α-Naphthol-äthyläther $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 606; E I 306). Kp_{755}: 278—279° (SCHORIGIN, *B.* **56**, 183 Anm. 1); Kp:

278—280° (korr.) (v. AUWERS, FRÜHLING, *A.* **422**, 195). $D_4^{15,7}$: 1,064; D_4^{20}: 1,060 (v. AU., F.). $n_\alpha^{15,7}$: 1,5960; $n_D^{15,7}$: 1,6035; $n_\beta^{15,7}$: 1,6250; $n_\gamma^{15,7}$: 1,6451 (v. AU., F.). Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2403. — Liefert bei der Hydrierung mit aktiviertem Platinschwarz in Eisessig Äthyl-α-dekalyl-äther und andere Hydrierungsprodukte (α-Dekalol und Dekalin?) sowie Äthan (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 438). Beim Erhitzen mit Natrium auf 250—280° entstehen Naphthalin, α-Naphthol, Äthylen, Äthan, Wasserstoff und andere Produkte (SCHORIGIN, *B.* **56**, 183). Wärmetönung bei der Addition von Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 746. Gibt beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 150° α-Naphthol (WASER, SANDER, *Helv.* **8**, 111). Liefert mit reinem Bromcyan in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Eiskühlung 4-Äthoxy-naphthoesäure-(1)-nitril und wenig 4-Oxy-naphthoesäure-(1)-nitril (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* **3**, 267). — Überführung in Kunstharze durch Kondensation mit Formaldehyd: Höchster Farbw., D.R.P. 403264, 406152; *C.* **1925** I, 307, 1816; *Frdl.* **14**, 626, 627. — Farbreaktionen mit Zimtaldehyd, Salicylaldehyd und anderen Aldehyden und mit Saccharose in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68**, 581; *C.* **1927** II, 2522; **1928** I, 1587.

[β-Chlor-äthyl]-α-naphthyl-äther $C_{12}H_{11}OCl = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus α-Naphthol und p-Toluolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] in Natronlauge auf dem Wasserbad (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 646). Beim Behandeln von [β-Oxy-äthyl]-α-naphthyl-äther mit Thionylchlorid und Pyridin auf dem Wasserbad (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 3415). — F: 28° (CL., P.). Kp_{14}: 202° (CL., P.); $Kp_{1,5}$: 145—147° (K., R.). D_4^{20}: 1,1972; n_D^{20}: 1,6139 (K., R.).

[γ-Chlor-propyl]-α-naphthyl-äther $C_{13}H_{13}OCl = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Behandeln von [γ-Oxy-propyl]-α-naphthyl-äther mit Thionylchlorid und Pyridin auf dem Wasserbad (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 3415). — Hellgelbe, viscose Flüssigkeit. Kp_1: 167—168°. D_4^{20}: 1,1665. n_D^{20}: 1,6025. — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton bei 50° und 60°: K., R.

β-Butenyl-α-naphthyl-äther, Crotyl-α-naphthyl-äther $C_{14}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von α-Naphthol mit Crotylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton auf dem Wasserbad (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 544, 545). — Siedet unter ca. 12 mm Druck bei 178—190° und geht dabei größtenteils in 2-[α-Methyl-allyl]-naphthol-(1) und geringe Mengen anderer Produkte über (v. B.; SCH.; vgl. CLAISEN, TIETZE, *B.* **59**, 2347 Anm. 4).

Cyclopentyl-α-naphthyl-äther $C_{15}H_{16}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_5H_9$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentylbromid mit Natrium-α-naphtholat in Alkohol in Gegenwart von wenig Kupfer (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3090). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 185—186°. — Pikrat $C_{15}H_{16}O + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 113,2° (korr.).

1-Phenoxy-naphthalin, Phenyl-α-naphthyl-äther $C_{16}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 607; E I 307). Liefert beim Erhitzen mit 4 Atomen Natrium im Wasserstoffstrom auf 140—240° Naphthalin, Phenol, α-Naphthol und geringe Mengen Benzol (SCHORIGIN, *B.* **57**, 1631).

Benzyl-α-naphthyl-äther $C_{17}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht fast quantitativ beim Behandeln von α-Naphthol mit Benzylchlorid und Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (CLAISEN, *A.* **442**, 237; vgl. GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2067; vgl. dazu a. STAEDEL, *A.* **217** [1883], 48). Aus α-Naphthol und Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid in siedender Sodalösung (BAW, *J. indian chem. Soc.* **3**, 102; *C.* **1926** II, 1643). — Krystalle (aus Alkohol). F: 74,5—75° (BAW), 77—77,5° (Zers.) (DERMER, DERMER, *J. org. Chem.* **3**, 291; *C.* **1939** I, 3884). — Verhalten beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr: v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 233.

[4-Nitro-benzyl]-α-naphthyl-äther $C_{17}H_{13}O_3N = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von α-Naphthol mit 4-Nitro-benzylchlorid und Natriumäthylat-Lösung (LYMAN, REID, *Am. Soc.* **42**, 616). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140°.

[β-Oxy-äthyl]-α-naphthyl-äther, Äthylenglykol-mono-α-naphthyläther $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (E I 307). Über Bildung aus α-Naphthol und Äthylenchlorhydrin in Natronlauge vgl. KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 3415.

β.β'-Di-α-naphthoxy-diäthyläther $C_{24}H_{22}O_3 = (C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2O$. *B.* Beim Kochen von β.β'-Dichlor-diäthyläther mit überschüssigem Natrium-α-naphtholat in Alkohol (CRETCHER, KOCH, PITTENGER, *Am. Soc.* **47**, 1174). — F: 87°.

β.β'-Di-α-naphthoxy-diäthylsulfid $C_{24}H_{22}O_2S = (C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus β.β'-Dichlor-diäthylsulfid beim Erhitzen mit α-Naphthol und alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **42**, 1219, 1220). — Hellbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 94,5° (korr.). Schwer löslich in heißem Alkohol.

[γ-Oxy-propyl]-α-naphthyl-äther, Trimethylenglykol-mono-α-naphthyläther $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Trimethylenchlorhydrin und α-Naphthol in Natronlauge (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* 51, 3415). — Nadeln (aus Petroläther). F: 65,5° bis 66,5°.

Glycerin-α-[α-naphthyläther] $C_{13}H_{14}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (H 607; E I 307). Einw. von konz. Schwefelsäure bei 25°: I. G. Farbenind., D.R.P. 443340; *C.* **1928** I, 3113; *Frdl.* 15, 1808.

Formaldehyd-β-phenäthyl-α-naphthyl-acetal, β-Phenäthyl-α-naphthyl-formal $C_{19}H_{18}O_2 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Chlormethyl-β-phenäthyl-äther in eine gekühlte Lösung von α-Naphthol in der berechneten Menge Natriumäthylat-Lösung (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] 43, 1344). — Viscose Flüssigkeit. Kp_2: 213° bis 215°.

Essigsäure-α-naphthylester, α-Naphthylacetat $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 608; E I 307). Liefert beim Erhitzen mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid auf 125° 2-Acetyl-naphthol-(1) und wenig 2.4-Diacetyl-naphthol-(1) (FRIES, *B.* 54, 711).

Acetimino-α-naphthyläther $C_{12}H_{11}ON = C_{10}H_7\cdot O\cdot C(CH_3):NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine eiskalte Lösung von α-Naphthol und Acetonitril in absol. Äther, neben dem Hydrochlorid des Methyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-ketimids (HOUBEN, *B.* 59, 2889). — $C_{12}H_{11}ON + HCl$. Sehr hygroskopische Krystalle (aus Eisessig + Äther). Zersetzt sich oberhalb 200°. Wird beim Behandeln mit Wasser in α-Naphthylacetat und Salmiak gespalten. Liefert beim Kochen mit Natronlauge α-Naphthol.

Chlorameisensäure-α-naphthylester, α-Naphthylchlorformiat $C_{11}H_7O_2Cl = C_{10}H_7\cdot O\cdot COCl$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von Antipyrin in eine Lösung äquivalenter Mengen Phosgen und α-Naphthol in einem organischem Lösungsmittel (OESPER, BROKER, COOK, *Am. Soc.* 47, 2609). — Kp_5: 132°.

Chlorthioameisensäure-O-α-naphthylester $C_{11}H_7OClS = C_{10}H_7\cdot O\cdot CSCl$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Thiophosgen auf Natrium-α-naphtholat in Benzol oder Chloroform (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* 6, 614). — Gelbliche krystallinische Masse. Kp_{13}: 165—166°. Sehr unbeständig.

α-Naphthoxyessigsäure, O-α-Naphthyl-glykolsäure $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 609). Liefert mit der berechneten Menge Jod in siedendem Chloroform in Gegenwart von etwas Jodsäure x-Jod-α-naphthoxyessigsäure (MAMELI, GAMBETTA, RIMINI, *G.* **50** I, 185). — Überführung in ein Kunstharz durch Kondensation mit Formaldehyd: Höchster Farbw., D.R.P. 371149; *C.* **1923** IV, 601; *Frdl.* 14, 1173.

Chlorid $C_{12}H_9O_2Cl = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot COCl$. Liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Benzol 6.7-Benzo-cumaranon (FRIES, *A.* 442, 281).

Bromid $C_{12}H_9O_2Br = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot COBr$. *B.* Aus α-Naphthoxyessigsäure und Phosphorpentabromid in Benzol auf dem Wasserbad (FRIES, *A.* 442, 282). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 150°.

α-[α-Naphthoxy]-propionsäure, O-α-Naphthyl-milchsäure $C_{13}H_{12}O_3 = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Form.*** *B.* Aus inakt. O-α-Naphthyl-milchsäure durch fraktionierte Krystallisation des Cinchoninsalzes aus verd. Alkohol; das Salz der linksdrehenden Form verbleibt in der Mutterlauge (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1614). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126°. $[\alpha]_D^{20}$: +46,7° (absol. Alkohol; c = 0,5). Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Liefert beim Behandeln mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,49) in Eisessig zunächst bei +1°, dann bei Zimmertemperatur rechtsdrehende O-[4-Nitro-naphthyl-(1)]-milchsäure.

Chlorid $C_{13}H_{11}O_2Cl = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus rechtsdrehender O-α-Naphthyl-milchsäure und überschüssigem Thionylchlorid (FOURNEAU, BALACEANO, B., *Bl.* [4] 37, 1615). — $[\alpha]_D^{20}$: +120° (Benzol; c = 1).

Amid $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak in Äther (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1615). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. $[\alpha]_D^{20}$: +46,7° (Aceton; c = 0,5). Löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther.

b) ***Linksdrehende Form.*** *B.* s. bei der rechtsdrehenden Form. — F: 126° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1615). $[\alpha]_D^{20}$: —46,7° (absol. Alkohol; c = 0,5). — Liefert beim Behandeln mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,49) in Eisessig zunächst bei +1°, dann bei Zimmertemperatur linksdrehende O-[4-Nitro-naphthyl-(1)]-milchsäure.

Amid $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. $[\alpha]_D^{18}$: —46,7° (Aceton; c = 0,5) (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1616).

c) ***Inaktive Form*** (H 609). Liefert beim Behandeln mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,49) in Eisessig zunächst bei +1°, dann bei Zimmertemperatur oder mit überschüssiger 10%iger Salpetersäure bei 80° O-[4-Nitro-naphthyl-(1)]-milchsäure (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1607).

Amid $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1604). Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther.

Di-α-naphthoxy-essigsäure, Glyoxylsäure-di-α-naphthylacetal $C_{22}H_{16}O_4 = (C_{10}H_7\cdot O)_2CH\cdot CO_2H$ (H 610). *B.* Aus dichloressigsaurem Natrium und 2 Mol Natrium-α-naphtholat in siedendem Alkohol (SCHEIBLER, BAUMANN, *B.* 62, 2064).

Äthylester $C_{24}H_{20}O_4 = (C_{10}H_7\cdot O)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Di-α-naphthoxy-essigsäure und alkoh. Salzsäure (SCHEIBLER, BAUMANN, *B.* 62, 2064). — Nadeln (aus Äther). F: 73°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton und Benzol, schwer in Petroläther.

γ-Diäthylamino-propylenglykol-α-[α-naphthyläther], β-[α-Naphthoxy]-β'-diäthylamino-isopropylalkohol $C_{17}H_{23}O_2N = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Glycid-α-naphthyläther und Diäthylamin in Benzol bei 130° (FOURNEAU, TRÉFOUEL, *Bl.* [4] 43, 457). — $Kp_{0,2}$: 176°. — Hydrochlorid. F: 125°.

Schwefelsäure-mono-α-naphthylester, Mono-α-naphthylsulfat, α-Naphthylschwefelsäure $C_{10}H_8O_4S = C_{10}H_7\cdot O\cdot SO_3H$ (E I 308). — $KC_{10}H_7O_4S$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthol mit 2,5 Mol Kaliumpyrosulfat in 3 Mol Dimethyl- oder Diäthylanilin (BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* 1926, 687). Nadeln (aus Wasser). Löst sich in 40 Tln. Wasser bei 17°. Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung bei 80° geringe Mengen 3-Oxy-phthalsäure und Phthalsäure. Wird durch Brom in wäßr. Lösung rasch zersetzt. Beständig gegen siedendes Alkali und gegen siedende Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat.

Pyrophosphorsäure-di-α-naphthylester, Di-α-naphthyl-pyrophosphat $C_{20}H_{16}O_7P_2 = [C_{10}H_7\cdot O\cdot PO(OH)]_2O$. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf α-Naphthol in Pyridin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Kalilauge unter Kühlung (NEUBERG, JACOBSOHN, *Bio. Z.* 199, 516). — Plättchen. F: 78°. Löslich in Äther und Benzol. Das Dikaliumsalz wird durch Taka-Phosphatase hydrolysiert. — $K_2C_{20}H_{14}O_7P_2$ (im Hochvakuum bei 100°). Rhomboeder.

Substitutionsprodukte des α-Naphthols.

2-Chlor-1-oxy-naphthalin, 2-Chlor-naphthol-(1) $C_{10}H_7OCl$, s. nebenstehende Formel (H 611; E I 308). Wird durch Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol nicht angegriffen; beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig entsteht α-Naphthol (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] 103, 383). Bei der Einw. von Nitrosobenzol auf 2-Chlor-naphthol-(1) in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung unter Kühlung erhält man 2-Chlor-naphthochinon-(1.4)-anil-(4); ersetzt man hierbei Ammoniak durch Natronlauge und arbeitet ohne Kühlung, so bildet sich 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (FRIEDLÄNDER, SANDER, *B.* 57, 646). — Die Lösung in Äther wird auf Zusatz von Silberoxyd zunächst rot, bei längerer Einw. nimmt die Lösung Permanganat-Farbe an (WILLSTÄTTER, SCHULER, *B.* 61, 366). Beim Stehenlassen der sodaalkalischen Lösung entsteht ein blauer Farbstoff (W., SCH., *B.* 61, 365 Anm. 9).

3-Chlor-1-oxy-naphthalin, 3-Chlor-naphthol-(1) $C_{10}H_7OCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.3.4-Trichlor-1-oxy-naphthalin mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] 103, 385). — Nicht ganz rein erhalten. Nadeln (aus Ligroin). F: 134—135°[1]).

Methyläther, 3-Chlor-1-methoxy-naphthalin $C_{11}H_9OCl = C_{10}H_6Cl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-1-oxy-naphthalin und Dimethylsulfat in Kalilauge (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] 103, 387). — Gelbliches Öl. Kp_{18}: 162—164°.

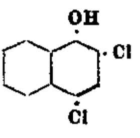
Acetat, 3-Chlor-1-acetoxy-naphthalin $C_{12}H_9O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-1-oxy-naphthalin und Acetylchlorid in siedendem Benzol (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] 103, 386). — Nadeln (aus Ligroin). F: 69°.

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] wird von HODGSON, ELLIOTT (*Soc.* 1934, 1707) für reines 3-Chlor-naphthol-(1) der Schmelzpunkt 143° angegeben.

4-Chlor-1-oxy-naphthalin, 4-Chlor-naphthol-(1) $C_{10}H_7OCl$, s. nebenstehende Formel (H 611; E I 308). *B.* Aus 4-Chlor-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) durch Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser (FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 50). — F: 120° (F., K., SCH.). — Die Einw. von Oxydationsmitteln, wie Chlor, Eisenchlorid, Wasserstoffperoxyd oder salpetriger Säure führt nicht zu Naphthochinon-(1.4) (FRIES, LOHMANN, *B.* **54**, 2913). — Die Lösung in Äther wird auf Zusatz von Silberoxyd zunächst blau, bei längerer Einw. nimmt die Lösung Permanganat-Farbe an (WILLSTÄTTER, SCHULER, *B.* **61**, 366). — Verbindung mit 2.4-Dinitro-toluol $C_{10}H_7OCl + C_7H_6O_4N_2$. F: 65° (I. G. Farbenind., D.R.P. 462151; *C.* **1929** I, 2686; *Frdl.* **16**, 332). — Verbindung mit 2.4-Dinitro-anisol $C_{10}H_7OCl + C_7H_6O_5N_2$. F: 78° (I. G. Farbenind., D.R.P. 462151).

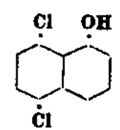


8-Chlor-1-oxy-naphthalin, 8-Chlor-naphthol-(1) $C_{10}H_7OCl$, s. nebenstehende Formel[1]). Liefert mit Benzotrichlorid in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 8-Chlor-4-benzoyl-naphthol-(1) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378908; *C.* **1923** IV, 593; *Frdl.* **14**, 469). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 374041; *C.* **1923** IV, 990; *Frdl.* **14**, 987.



2.4-Dichlor-1-oxy-naphthalin, 2.4-Dichlor-naphthol-(1) $C_{10}H_6OCl_2$, s. nebenstehende Formel (H 612; E I 308). Wird durch Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol oder durch Natriumamalgam in Alkohol nicht angegriffen; bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig erhält man α-Naphthol (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 384). Bei der Einw. von Alkali oder von Kaliumferricyanid auf 2.4-Dichlor-naphthol-(1) entsteht Bis-[4-chlor-naphthalin-(2)]-indigo (Syst. Nr. 685) (WILLSTÄTTER, SCHULER, *B.* **61**, 370; vgl. dazu CORBELLINI, DEBENEDETTI, *G.* **59**, 393). Die Lösung in Äther wird auf Zusatz von Silberoxyd blauviolett, auf Zusatz von Bleidioxyd rotviolett (W., SCH., *B.* **61**, 366).

2.4-Dichlor-1-methoxy-naphthalin, 2.4-Dichlor-naphthol-(1)-methyläther $C_{11}H_8OCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-1-oxy-naphthalin und Dimethylsulfat in Kalilauge (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 385). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58°.

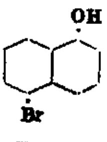


5.8-Dichlor-1-oxy-naphthalin, 5.8-Dichlor-naphthol-(1) $C_{10}H_6OCl_2$, s. nebenstehende Formel (H 613). *B.* Durch Verkochen von diazotiertem 5.8-Dichlor-naphthylamin-(1) (FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 51). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D.R.P. 307164; *C.* **1922** II, 1030; *Frdl.* **13**, 503; Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 374041; *C.* **1923** IV, 990; *Frdl.* **14**, 987.

2.3.4-Trichlor-1-oxy-naphthalin, 2.3.4-Trichlor-naphthol-(1) $C_{10}H_5OCl_3$, s. nebenstehende Formel (H 613). Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig 3-Chlor-1-oxy-naphthalin, bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol anscheinend ein Gemisch von Mono- und Dichlor-1-oxy-naphthalin (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 385).

4-Brom-1-oxy-naphthalin, 4-Brom-naphthol-(1) $C_{10}H_7OBr$, s. nebenstehende Formel (H 613). *B.* Bei der Einw. von Brom auf α-Naphthol in Eisessig bei Gegenwart von Chinolinsulfat unter Kühlung (ROSENMUND, KUHNHENN, LESCH, *B.* **56**, 2043). — F: 129° (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* **1927**, 3102). — Oxydation mit Bleidioxyd in Chloroform bei —20°: GOLDSCHMIDT, WESSBECHER, *B.* **61**, 377. Geschwindigkeit der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in Eisessig bei 25° und 77°: SH., R.

Methyläther, 4-Brom-1-methoxy-naphthalin $C_{11}H_9OBr = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methoxy-naphthalin und Brom in Eisessig bei 80° (FOURNEAU, TRÉFOUEL, *Bl.* [4] **43**, 455). Aus 4-Brom-naphthol-(1) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* **1927**, 3102). — Öl. Kp_{18}: 181° (SH., R.); Kp_{15}: 178° (F., T.).



5-Brom-1-oxy-naphthalin, 5-Brom-naphthol-(1) $C_{10}H_7OBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim allmählichen Eintragen von diazotiertem 5-Brom-naphthylamin-(1) in siedende verd. Schwefelsäure (FUSON, *Am. Soc.* **46**, 2786; SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* **1927**, 3104). In geringer Menge bei raschem Destillieren von γ-[2-Brom-phenyl]-paraconsäure (F., *Am. Soc.* **46**, 2785). — Phenolartig riechende Nadeln (aus Wasser). F: 137° (F.; SH., R.). Mit Wasserdampf flüchtig (SH., R.). — Geschwindigkeit der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in Eisessig bei 100°: SH., R. — Gibt mit Eisen(III)-chlorid einen weißen Niederschlag, der allmählich tief purpurrot wird (F.).

---

[1]) Diese Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von WOROSHTZOW, KOSLOW (*B.* **69** [1936], 415) näher beschrieben.

Methyläther, 5-Brom-1-methoxy-naphthalin $C_{11}H_9OBr = C_{10}H_6Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 5-Brom-naphthol-(1) in verd. Natronlauge (Fuson, *Am. Soc.* **46**, 2786). — Tafeln (aus Alkohol). F: 67—68°.

6-Brom-1-oxy-naphthalin, 6-Brom-naphthol-(1) $C_{10}H_7OBr$, Formel I. *B.* In geringer Menge beim Destillieren von γ-[3-Brom-phenyl]-paraconsäure (Fuson, *Am. Soc.* **47**, 518). — Nadeln (aus Wasser). F: 129—130°. Leicht löslich in heißem Wasser.

7-Brom-1-oxy-naphthalin, 7-Brom-naphthol-(1) $C_{10}H_7OBr$, Formel II. *B.* In geringer Menge beim Destillieren von γ-[4-Brom-phenyl]-paraconsäure (Fuson, *Am. Soc.* **47**, 518). — Krystalle von phenolartigem Geruch (aus Wasser). F: 105,5—106,5°. — Wird am Licht langsam dunkel. — Gibt mit Eisen(III)-chlorid eine tief purpurrote Färbung.

4-Chlor-2-brom-1-oxy-naphthalin, 4-Chlor-2-brom-naphthol-(1) $C_{10}H_6OClBr$, Formel III. *B.* Durch Bromierung von 4-Chlor-naphthol-(1) in Eisessig (Willstätter, Schuler, *B.* **61**, 367). — Nadeln. F: 96°. Schon in der Kälte ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Geht bei Einw. von Alkalien oder Pyridin sowie bei Gegenwart von metallischem Kupfer in alkoh. Lösung unter Abspaltung von Bromwasserstoff und wenig Chlorwasserstoff in einen blauen Farbstoff über.

I. II. III. IV. V.

2-Chlor-4-brom-1-oxy-naphthalin, 2-Chlor-4-brom-naphthol-(1) $C_{10}H_6OClBr$, Formel IV. *B.* Durch Einw. von Brom auf 2-Chlor-naphthol-(1) in Eisessig (Willstätter, Schuler, *B.* **61**, 367). — Nadeln. F: 112°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. 100 cm³ Toluol lösen bei 0° 5 g. — Gibt mit Alkalilaugen oder Alkalicarbonat-Lösungen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff einen blauen Farbstoff. Pyridin wirkt in der Kälte nicht ein, in der Wärme erfolgt Zersetzung.

2.4-Dibrom-1-oxy-naphthalin, 2.4-Dibrom-naphthol-(1) $C_{10}H_6OBr_2$, Formel V (H 614; E I 308). *B.* Bei der Einw. von Brom auf 2.4-Bis-acetoxymercuri-naphthol-(1) (Kryński, *Roczniki Chem.* **8**, 75; *C.* **1928** II, 2143). — Leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen; aus den nicht zu konz. Lösungen scheidet sich auch bei Luftabschluß Bis-[4-brom-naphthalin-(2)]-indigo (Syst. Nr. 685) aus (Willstätter, Schuler, *B.* **61**, 368; vgl. dazu Corbellini, Debenedetti, *G.* **59**, 393); dieser entsteht auch beim Aufbewahren der Lösung in Pyridin oder der Lösung in Alkohol in Berührung mit metallischem Kupfer (W., Sch.; vgl. Franzen, Stäuble, *J. pr.* [2] **103**, 362) und bei der Oxydation mit Luft oder Kaliumferricyanid in alkal. Lösung oder mit Bleidioxyd in Chloroform oder Benzol (Goldschmidt, Wessbecher, *B.* **61**, 373, 376). Liefert bei der Reduktion mit Zinn oder Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Alkohol α-Naphthol (F., St., *J. pr.* [2] **103**, 382). Geschwindigkeit der Abspaltung von Brom durch Zinn(II)-chlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 70°: Sampey, *Am. Soc.* **49**, 2851, 2854, 2856. — Die Lösung in Äther wird auf Zusatz von Silberoxyd blauviolett, auf Zusatz von Bleidioxyd rotviolett (W., Sch., *B.* **61**, 366).

Methyläther, 2.4-Dibrom-1-methoxy-naphthalin $C_{11}H_8OBr_2 = C_{10}H_5Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf α-Naphthol-methyläther in Tetrachlorkohlenstoff (Kohn, Schwarz, *M.* **46**, 350). — Nadeln (aus Alkohol). F: 54—55°. — Liefert mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) 2-Brom-naphthochinon-(1.4).

2.3.4.6.7-Pentabrom-1-oxy-naphthalin, 2.3.4.6.7-Pentabrom-naphthol-(1) $C_{10}H_3OBr_5$, Formel VI (H 614). *B.* Aus α-Naphthol und überschüssigem Brom in Gegenwart von wenig Eisenpulver (Kohn, Schwarz, *M.* **46**, 351). — Liefert bei gelindem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) 2.3.6.7-Tetrabrom-naphthochinon-(1.4).

4-Jod-1-äthoxy-naphthalin, 4-Jod-naphthol-(1)-äthyläther $C_{12}H_{11}OI$, Formel VII. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-naphthol-(1)-äthyläther durch Austausch der Diazogruppe gegen Jod (Tanaka, *Chem. N.* **131**, 49; *C.* **1925** II, 1599). Beim Behandeln von α-Naphtholäthyläther mit Jod und Jodsäure in Essigsäure (T.). — Nadeln (aus Methanol), die sich an der Luft rasch bräunen. F: 43,5°.

VI. VII. VIII. IX. X.

5-Jod-1-oxy-naphthalin, 5-Jod-naphthol-(1) $C_{10}H_7OI$, Formel VIII auf S. 583. *B.* Beim Verkochen von diazotiertem 5-Jod-naphthylamin-(1) mit verd. Schwefelsäure (SCHOLL, *M.* **42**, 406). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 131—132°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in heißem Wasser.

Methyläther, 5-Jod-1-methoxy-naphthalin $C_{11}H_9OI = C_{10}H_6I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Jod-naphthol-(1) und überschüssigem Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (SCHOLL, *M.* **42**, 407). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 78—79°.

x-Jod-α-naphthoxyessigsäure $C_{12}H_9O_3I = C_{10}H_6I\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Naphthoxyessigsäure und der berechneten Menge Jod in siedendem Chloroform bei Gegenwart von etwas Jodsäure (MAMELI, GAMBETTA, RIMINI, *G.* **50** I, 185). — Rosa Krystalle (aus Alkohol). F: 168—170°. Zersetzt sich bei 195°. Unlöslich in Wasser, schwer in Chloroform, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Wird beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und beim Kochen mit konz. Salpetersäure zersetzt. — $KC_{12}H_8O_3I$. Tafeln. — $AgC_{12}H_8O_3I$. Gelblich, amorph.

4-Nitroso-1-acetoxy-naphthalin, [4-Nitroso-naphthyl-(1)]-acetat $C_{12}H_9O_3N$, Formel IX auf S. 583. *B.* Aus Naphthochinon-(1.4)-monoxim beim Erwärmen mit Eisessig + Acetanhydrid (BECKMANN, LIESCHE, *B.* **56**, 11). — Braune Nadeln (aus Alkohol). — F: 132,5°. — Gibt beim Behandeln mit Acetylchlorid in der Kälte chlorhaltige Produkte.

2-Nitro-1-oxy-naphthalin, 2-Nitro-naphthol-(1) $C_{10}H_7O_3N$, Formel X auf S. 583 (H 615; E I 308). *B.* Aus 1.2-Dinitro-naphthalin durch Kochen mit 5%iger Natronlauge (VESELÝ, DVOŘÁK, *Bl.* [4] **33**, 331). Neben 2.4-Dinitro-naphthol-(1) bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf α-Naphthol (WIELAND, *B.* **54**, 1780). Bei der Oxydation von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) mit Wasserstoffperoxyd in Natronlauge bei Gegenwart einer Spur Eisen(II)-sulfat (HODGSON, KILNER, *Soc.* **125**, 809). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine gekühlte salzsaure Lösung von α-Naphthylamin und nachfolgenden Erwärmen auf 50° (VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 326; *C.* **1927** I, 1433). Beim Kochen von 2-Nitro-naphthylamin-(1) (BAMBERGER, *B.* **55**, 3389) oder N.N-Dimethyl-2-nitro-naphthylamin-(1) (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 111; *C.* **1929** II, 425) mit Alkalilauge. Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 1-Benzolazo-naphthylamin-(2), 1-o-Toluolazo-naphthylamin-(2) oder 1-p-Toluolazo-naphthylamin-(2) mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (CHARRIER, CRIPPA, *G.* **55**, 18, 21, 24, 25). — Trennung von 4-Nitro-naphthol-(1): PANIZZON-FAVRE, *G.* **54**, 834; BURKHARDT, WOOD, *Soc.* **1929**, 143. — F: 127—128° (VESELÝ, DVOŘÁK, VE., VOJTĚCH), 128° (P.-F.; CH., CR.; FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1607), 128,5° (BAMBERGER), 128—129° (BU., W.). — Geht bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salpetersäure teilweise in eine hellbraune Verbindung vom Schmelzpunkt 125° über (HODGSON, KILNER, *Soc.* **1925**, 810). Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak und Ammoniumcarbonat im Rohr auf 120—130° 2-Nitro-naphthylamin-(1) und geringe Mengen Bis-[2-nitro-naphthyl-(1)]-amin(?) (H., KI., *Soc.* **1926**, 7). Beim Schmelzen mit Quecksilber(II)-acetat entsteht 2-Nitro-4-acetoxymercuri-naphthol-(1) (KRYŃSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 74, 79; *C.* **1928** II, 2143).

3-Nitro-1-oxy-naphthalin, 3-Nitro-naphthol-(1) $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Nitro-naphthylamin-(1) durch Zersetzung mit Wasser (VESELÝ, DVOŘÁK, *Bl.* [4] **33**, 329). — Gelbe Nadeln. F: 167—168°.

4-Nitro-1-oxy-naphthalin, 4-Nitro-naphthol-(1) $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel (H 615; E I 308). Trennung von 2-Nitro-naphthol-(1): PANIZZON-FAVRE, *G.* **54**, 835; FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1607; BURKHARDT, WOOD, *Soc.* **1929**, 143. — F: 164° (F., B.), 165—166° (B., W.). — Geht bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salpetersäure in 2.4-Dinitro-naphthol-(1) über (HODGSON, KILNER, *Soc.* **125**, 810). Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak und Ammoniumcarbonat im Rohr auf 140—160° 4-Nitro-naphthylamin-(1) und andere Produkte (H., K., *Soc.* **1926**, 8). Gibt mit Quecksilber(II)-acetat in Wasser das Acetoxymercuri-Salz (s. u.), in siedender Essigsäure 4-Nitro-2-acetoxymercuri-naphthol-(1) (Syst. Nr. 2350) (KRYŃSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 77; *C.* **1928** II, 2143). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: MUKERJI, *Soc.* **121**, 2880; MATTER, D.R.P. 375882; *C.* **1923** IV, 330; *Frdl.* **14**, 955. — Acetoxymercuri-Salz $O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4-Nitro-naphthol-(1) und Quecksilber(II)-acetat in Wasser (KR.). Rot, amorph. Geht beim Kochen mit verd. Essigsäure in 4-Nitro-2-acetoxymercuri-naphthol-(1) über.

4-Nitro-1-äthoxy-naphthalin, 4-Nitro-naphthol-(1)-äthyläther $C_{12}H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 616). *B.* Aus Äthyl-α-naphthyl-äther durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,24) bei 60—70° (BEHREND, HERRMANN, *A.* **429**, 173). — F: 116°.

Äthylenglykol-mono-[4-nitro-naphthyl-(1)-äther] $C_{12}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-naphthalin mit überschüssigem Glykol auf 160—165° unter Zusatz von Natriumcarbonat (MATTER, D.R.P. 379881; *C.* **1924** I, 1103; *Frdl.* **14**, 391). — Gelbe Krystalle (aus Benzol oder Aceton). F: 131—132°. Zersetzt sich bei der Destillation. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

α-[4-Nitro-naphthyl-(1)-oxy]-propionsäure, O-[4-Nitro-naphthyl-(1)]-milchsäure $C_{13}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Form.*** *B.* Beim Behandeln von rechtsdrehender O-α-Naphthyl-milchsäure mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,49) in Eisessig zunächst bei +1°, dann bei Zimmertemperatur (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1620). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141—142°. $[\alpha]_D^{20}$: +46,7° (absol. Alkohol; c = 0,5). Löslich in Benzol, Aceton, Äther und Eisessig, unlöslich in Petroläther. Zersetzt sich am Licht.

Äthylester $C_{15}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) und Alkohol in Äther (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1620). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 55°. $[\alpha]_D^{20}$: +46,7° (absol. Alkohol; c = 0,5). Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol. Zersetzt sich am Licht.

Chlorid $C_{13}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus rechtsdrehender O-[4-Nitro-naphthyl-(1)]-milchsäure und überschüssigem Thionylchlorid (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1620). — $[\alpha]_D^{20}$: +111° (Benzol; c = 0,5).

Amid $C_{13}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak in Äther (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1621). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. $[\alpha]_D^{20}$: +46,7°. Löslich in heißem Alkohol, in Aceton und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

b) ***Linksdrehende Form.*** *B.* Analog der rechtsdrehenden O-[4-Nitro-naphthyl-(1)]-milchsäure (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1620). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141° bis 142°. $[\alpha]_D^{20}$: —46,7° (absol. Alkohol; c = 0,5).

Äthylester $C_{15}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 55° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1621). $[\alpha]_D^{20}$: —46,7° (absol. Alkohol; c = 0,5).

Amid $C_{13}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol) (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1621). F: 225°. $[\alpha]_D^{20}$: —46,7° (Aceton; c = 0,5).

c) ***Inaktive Form.*** *B.* Aus inakt. O-α-Naphthyl-milchsäure beim Behandeln mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,49) in Eisessig zunächst bei +1°, dann bei Zimmertemperatur oder mit überschüssiger 10%iger Salpetersäure bei 80° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1607, 1608). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 174°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Methanol, Alkohol und Essigester, schwer löslich in Äther, Toluol, Xylol und Chloroform, unlöslich in Benzol und Petroläther.

Methylester $C_{14}H_{13}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1609). Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_{15}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 60° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1609). Löslich in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Amid $C_{13}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 201—202° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1609). Löslich in Aceton, Essigester, Chloroform und Essigsäure, schwer löslich in kaltem Methanol und Alkohol, in Benzol und Toluol, unlöslich in Äther und Petroläther.

Schwefelsäure-mono-[4-nitro-naphthyl-(1)-ester], Mono-[4-nitro-naphthyl-(1)]-sulfat $C_{10}H_7O_6NS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von 4-Nitro-naphthol-(1) in ein Gemisch aus Chlorsulfonsäure und Dimethylanilin in Schwefelkohlenstoff bei 35° (BURKHARDT, WOOD, *Soc.* **1929**, 143). — $KC_{10}H_6O_6NS$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch verd. Salzsäure bei ca. 70° rasch, durch 10%iges Barytwasser bei 100°, durch Essigsäure + Natriumacetat bei 100° oder durch wäßr. Ammoniak langsam hydrolysiert.

6-Nitro-1-oxy-naphthalin, 6-Nitro-naphthol-(1) $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von diazotiertem 6-Nitro-naphthyl-amin-(1) in siedende verdünnte Schwefelsäure (VESELÝ, DVOŘÁK, *Bl.* [4] 33, 330). — Gelbe Nadeln. F: 179°.

OH
O_2N·

2.3.4-Trichlor-5-nitro-1-oxy-naphthalin, 2.3.4-Trichlor-5-nitro-naphthol-(1) $C_{10}H_4O_3NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.2.3.3.4-Pentachlor-5-nitro-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin mit $NaHSO_3$ in Essigsäure bei 80° (FRIES, PENSE, PEETERS, *B.* **61**, 1400). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol, löslich in Benzin. Löst sich in Alkalien mit roter Farbe. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig 2.3.4-Trichlor-4.5-dinitro-1-oxo-1.4-dihydro-naphthalin.

Acetat $C_{12}H_6O_4NCl_3 = O_2N\cdot C_{10}H_4Cl_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trichlor-5-nitro-1-oxy-naphthalin durch Einw. von Acetanhydrid und Schwefelsäure (FRIES, PENSE, PEETERS, *B.* **61**, 1400). — Nadeln (aus Eisessig). F: 150°.

5-Brom-2-nitro-1-oxy-naphthalin, 5-Brom-2-nitro-naphthol-(1) $C_{10}H_6O_3NBr$, Formel I. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-2-nitro-1-acetamino-naphthalin mit 2n-Natronlauge (FRIES, KÖHLER, *B.* **57**, 506). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 142°.

2-Brom-4-nitro-1-oxy-naphthalin, 2-Brom-4-nitro-naphthol-(1) $C_{10}H_6O_3NBr$, Formel II. *B.* Durch Einw. von Brom auf 4-Nitro-2-acetoxymercuri-naphthol-(1) (Syst. Nr. 2350) (KRYŃSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 78; *C.* **1928** II, 2143). — F: 142°.

4-Jod-2-nitro-1-oxy-naphthalin, 4-Jod-2-nitro-naphthol-(1) $C_{10}H_6O_3NI$, Formel III (H 617). *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-4-acetoxymercuri-naphthol-(1) (Syst. Nr. 2350) mit Jod (KRYŃSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 79; *C.* **1928** II, 2143). — F: 145—146°.

2-Jod-4-nitro-1-oxy-naphthalin, 2-Jod-4-nitro-naphthol-(1) $C_{10}H_6O_3NI$, Formel IV. *B.* Durch Einw. von Jod auf 4-Nitro-2-acetoxymercuri-naphthol-(1) (Syst. Nr. 2350) (KRYŃSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 78; *C.* **1928** II, 2143). — Hellgelbe Nadeln. F: 115° (Zers.).

2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin, 2.4-Dinitro-naphthol-(1), Martiusgelb, Naphtholgelb, Naphthylamingelb $C_{10}H_6O_5N_2$, Formel V (H 617; E I 308). *B.* Neben anderen Produkten bei der Nitrierung von Naphthalin mit verd. Salpetersäure bei Gegenwart von Quecksilber(II)-nitrat (DAVIS, *Am. Soc.* **44**, 1589). Das Hydrazinsalz entsteht bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin in Alkohol, neben anderen Produkten (MÜLLER, WEISBROD, *J. pr.* [2] **111**, 309). Beim Behandeln von 2.4-Dinitro-1-azido-naphthalin mit alkoh. Kalilauge (M., WEI., *J. pr.* [2] **113**, 31). Neben 2-Nitro-naphthol-(1) bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf α-Naphthol (WIELAND, *B.* **54**, 1780). Bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salpetersäure auf 4-Nitro-naphthol-(1) (HODGSON, KILNER, *Soc.* **125**, 810).

Geschwindigkeit der Diffusion von Martiusgelb in wäßr. Gelatine-Gel bei 20°: GELLHORN, *Pflügers Arch. Physiol.* **221**, 234, 241; *C.* **1929** I, 1469. Permeabilität tierischer Membranen für Martiusgelb: GE. Adsorption von Naphtholgelb aus wäßr. Lösung an Wismut(III)-phosphat: PANETH, THIMANN, *B.* **57**, 1220. Verhalten von Martiusgelb gegen Sensibilisatoren: MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 184; *C.* **1929** I, 22. Dissoziationskonstante von 2.4-Dinitro-naphthol-(1) in absol. Alkohol (durch potentiometrische Titration bestimmt): TREADWELL, SCHWARZENBACH, *Helv.* **11**, 395. — Bei der Einw. von wäßriger unterchloriger Säure auf 2.4-Dinitro-naphthol-(1) in Chloroform bei 20° entstehen 2-Chlor-naphthochinon-(1.4), Phthalsäure und Oxalsäure (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 197, 201). Martiusgelb färbt sich, auf Seide, Wolle, Gelatine, Baumwolle, Kunstseide oder Papier fixiert, bei Einw. von Sonnenlicht oder von ultraviolettem Licht braun (SEY., MOUNIER, *Bl.* [4] **43**, 649). Antioxygene, wie Hydrochinon, Brenzcatechin, Guajacol, Gallussäure, Hydrochinonsulfonsäure oder Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) beschleunigen die Braunfärbung von mit Martiusgelb an der Luft gefärbter Wolle (GILLET, GIOT, *C. r.* **176**, 1559).

Über die physiologische Wirkung von 2.4-Dinitro-naphthol-(1), Martiusgelb, Naphtholgelb oder Naphthylamingelb s. bei J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 193; vgl. ferner HEYMANS, BOUCKAERT, *C. r. Soc. Biol.* **99**, 636; *Arch. int. Pharmacod.* **35**, 63; *C.* **1928** II, 2039; **1929** II, 2220; DADLEZ, KOSKOWSKI, *C. r. Soc. Biol.* **100**, 1234; *C.* **1929** II, 1710. Aufnahme von Martiusgelb durch Erythrocyten: SHAW, *Am. J. Hyg.* **8**, 598; *C.* **1929** I, 413. Verhalten von Naphtholgelb gegen Pflanzenzellen: SCHAEDE, *Ber. dtsch. bot. Ges.* **41**, 345; *C.* **1924** I, 425.

— Verwendung von Martiusgelb zum Färben von Acetylcellulose: GEIGY A.-G., D.R.P. 418342; C. 1926 I, 1297; Frdl. 14, 1503.

Nachweis von Martiusgelb auf Grund des Verhaltens seiner Lösungen in Äthylalkohol + Isoamylalkohol beim Vermischen mit Wasser und der Farbänderungen der dabei entstehenden flüssigen Phasen durch Zusatz von Salzsäure, Kalilauge, $NaHSO_3$-Lösung oder Wasserstoffperoxyd: HOFMAN, *Pharm. Weekb.* 66, 1194; C. 1929 I, 302.

Hydrazinsalz $H_2N \cdot NH_2 + C_{10}H_6O_5N_2$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 203—205° (MÜLLER, WEISBROD, *J. pr.* [2] 111, 310). Löslich in heißem Wasser. — Natriumsalz. Rote Krystalle. Unlöslich in Chloroform (M., W., *J. pr.* [2] 113, 31, 35). — $[Cr(NH_3)_6](C_{10}H_5O_5N_2)_3 + 8H_2O$. Amorph; ziegelrot. Gibt bei 100° 4 Mol Krystallwasser ab (KING, *Soc.* 125, 1333). — $[CrCl(NH_3)_5](C_{10}H_5O_5N_2)_2 + 6H_2O$. Amorph; ziegelrot. Gibt bei 110° 3 Mol Krystallwasser ab (K.). — $[Co(NH_3)_6](C_{10}H_5O_5N_2)_3 + 1^3/_4 H_2O$. Ziegelroter Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser mit gelber Farbe (MORGAN, KING, *Soc.* 121, 1727). Bei gewöhnlicher Temperatur beständig; beim Erhitzen auf 95° werden geringe Mengen Ammoniak abgespalten. — $[CoCl(NH_3)_5](C_{10}H_5O_5N_2)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Ziegelroter Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser mit gelber Farbe (Mo., K.). Bei Zimmertemperatur beständig; beim Erhitzen auf 95° werden geringe Mengen Ammoniak abgespalten. — $[Co(NH_3)_5(H_2O)](C_{10}H_5O_5N_2)_3 + 1^1/_2 H_2O$. Ziegelroter Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser mit gelber Farbe (Mo., K.). Bei gewöhnlicher Temperatur beständig; beim Erhitzen auf 95° werden geringe Mengen Ammoniak abgespalten.

2.4-Dinitro-1-äthoxy-naphthalin, 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-äthyläther $C_{12}H_{10}O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 619). *B.* Aus 2.4-Dinitro-1-azido-naphthalin und Natriumäthylat-Lösung (MÜLLER, WEISBROD, *J. pr.* [2] 113, 39). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94°. Löslich in Chloroform.

2.4-Dinitro-1-phenoxy-naphthalin, 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-phenyläther $C_{16}H_{10}O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin und Natriumphenolat in Phenol bei 100° (BORSCHE, FESKE, *B.* 59, 683 Anm. 2). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183,5°.

2.4-Dinitro-1-acetoxy-naphthalin, [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-acetat $C_{12}H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* 408 [1915], 311). Bei der Einw. von Acetanhydrid auf Glutacondialdehyd-imid-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid] (Z., K., *A.* 408, 310). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 138—139°.

2.4.5-Trinitro-1-oxy-naphthalin, 2.4.5-Trinitro-naphthol-(1), Naphthopikrinsäure $C_{10}H_5O_7N_3$, s. nebenstehende Formel (H 619; E I 309). Überführung in einen braunen Schwefelfarbstoff: Soc. Chim. de la Grande-Paroisse, D.R.P. 356972; C. 1922 IV, 954; Frdl. 14, 1051. — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds[1]) $C_{14}H_{14}O_7N_3Tl = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot O \cdot Tl(C_2H_5)_2$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). Sintert bei 213° und schmilzt unter Gasentwicklung bei 220° (GODDARD, *Soc.* 123, 1167). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Chloroform und Toluol, löslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

Methyläther, 2.4.5-Trinitro-1-methoxy-naphthalin $C_{11}H_7H_7N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 620; E I 309). Zur Bildung aus Methyl-α-naphthyl-äther durch Nitrierung vgl. TALEN, *R.* 47, 348. — F: 153°.

Äthyläther, 2.4.5-Trinitro-1-äthoxy-naphthalin $C_{12}H_9O_7N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 620). *B.* Aus 4-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin und Natriumäthylat-Lösung (TALEN, *R.* 47, 355). Zur Bildung aus Äthyl-α-naphthyl-äther durch Nitrierung vgl. T., *R.* 47, 348. — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 151°.

2.4.8-Trinitro-1-oxy-naphthalin, 2.4.8-Trinitro-naphthol-(1) $C_{10}H_5O_7N_3$, s. nebenstehende Formel (H 620; E I 309). Überführung in einen braunen Schwefelfarbstoff: Soc. Chim. de la Grande-Paroisse, D.R.P. 356972; C. 1922 IV, 954; Frdl. 14, 1051.

2.4.5.7-Tetranitro-1-acetoxy-naphthalin, [2.4.5.7-Tetranitro-naphthyl-(1)]-acetat $C_{12}H_6O_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 4-Benzolazo-naphthol-(1)-acetat (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* 55 [1889], 609). — Krystalle (aus Eisessig). F: 163—165° (Zers.).

---

[1]) Das im Original nicht näher bezeichnete Trinitronaphthol ist vermutlich 2.4.5-Trinitro-naphthol-(1) gewesen.

Schwefelanalogon des α-Naphthols und seine Derivate sowie entsprechende Selen- und Tellur-Verbindungen.

1-Mercapto-naphthalin, Thio-α-naphthol, α-Naphthylmercaptan $C_{10}H_8S$, s. nebenstehende Formel (H 621; E I 309). *B.* Beim Eintragen von diazotierter 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) in Natriumsulfid-Lösung und Kochen der angesäuerten Lösung mit konz. Schwefelsäure und Zinkstaub (I. G. Farbenind., D.R.P. 433103; *C.* **1926** II, 2497; *Frdl.* **15**, 325). — Einw. von Nitrosylchlorid auf Quecksilber-α-naphthyl-mercaptid: RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1312. Bei der Einw. von überschüssigem „Selenacetylaceton" (E II **1**, 837) auf Thio-α-naphthol in absol. Äther entstehen α-Naphthylthioselenacetylaceton (S. 589), neben Di-α-naphthyldisulfid und wenig Diselenbisacetylaceton (E II 1, 897) (MORGAN, DREW, BARKER, *Soc.* **121**, 2452). Liefert mit Benzhydrylbromid bei 60—70° α-Naphthyl-benzhydryl-sulfid (KNOLL, *J. pr.* [2] **113**, 43). Beim Erwärmen mit Oxalylchlorid und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf höhere Temperatur entsteht 6.7-Benzo-thionaphthenchinon (Syst. Nr. 2482) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 455280; *Frdl.* **15**, 617). — Thalliumsalz. *B.* Aus Thalliumacetylaceton und Thio-α-naphthol (M., LEDBURY, *Soc.* **121**, 2893). Gelb. — $Sn(C_{10}H_7S)_4$. *B.* Aus Thio-α-naphthol und alkoh. Zinn(II)-chlorid-Lösung bei Luftzutritt (WUYTS, VANGINDERTAELEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 327; *C.* **1922** I, 740). Durch Einw. von Zinn und konz. Salzsäure auf α.α-Dinaphthyl-disulfid in Kohlendioxyd-Atmosphäre bei ca. 85° (W., V.). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 103—104°.

Phenyl-α-naphthyl-sulfon $C_{16}H_{12}O_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (H 622). *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und α-Naphthalinsulfochlorid in Äther unter Kühlung (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3506).

p-Tolyl-α-naphthyl-sulfon $C_{17}H_{14}O_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthalinsulfochlorid und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (MEYER, *A.* **433**, 347). Bei anhaltendem Kochen von α-Naphthylmagnesiumbromid mit p-Toluolsulfonsäure-phenylester in Toluol (GILMAN, BEABER, MYERS, *Am. Soc.* **47**, 2050). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 122° (M.), 119° (G., B., M.).

[2.4-Dimethyl-phenyl]-α-naphthyl-sulfon, asymm.-m-Xylenyl-α-naphthyl-sulfon $C_{18}H_{16}O_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Naphthalinsulfochlorid und m-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (MEYER, *A.* **433**, 347). — Blättchen (aus Eisessig). F: 119°.

Di-α-naphthylsulfid $C_{20}H_{14}S = C_{10}H_7\cdot S\cdot C_{10}H_7$ (H 623; E I 309). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von α-Brom-naphthalin mit Kupfer(I)-rhodanid in Pyridin und wenig Wasser im Rohr auf 160—195° (ROSENMUND, HARMS, *B.* **53**, 2238). — F: 106° (R., H.). — Beständig gegen Wasserstoffperoxyd in kaltem Eisessig (KNOLL, *J. pr.* [2] **113**, 41, 45). Beim Erwärmen von Di-α-naphthylsulfid in Eisessig mit Chromschwefelsäure entsteht je nach den Bedingungen Di-α-naphthylsulfoxyd oder Di-α-naphthylsulfon (KRAFFT, *B.* **23** [1890], 2367, 2368).

Di-α-naphthylsulfoxyd $C_{20}H_{14}OS = C_{10}H_7\cdot SO\cdot C_{10}H_7$ (H 623). *Darst.* Durch Oxydation von Di-α-naphthylsulfid mit Chromtrioxyd in 80%iger Essigsäure bei 60—80° (KNOLL, *J. pr.* [2] **113**, 41, 45).

1-Rhodan-naphthalin, α-Naphthylrhodanid $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7\cdot S\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von Tri-α-naphthyl-wismut mit äther. Rhodan-Lösung (CHALLENGER, WILKINSON, *Soc.* **121**, 100). Beim Kochen von Tri-α-naphthyl-wismutdichlorid mit Bleirhodanid in Alkohol (CH., W.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 55°.

α-Naphthylmercaptoessigsäure, S-α-Naphthyl-thioglykolsäure $C_{12}H_{10}O_2S = C_{10}H_7\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 623). *B.* Man behandelt eine Lösung von [Di-naphthyl-(1)-disulfid]-disulfonsäure-(8.8′) in Natronlauge bei 70—80° mit $Na_2S_2O_4$, verrührt mit einer Lösung von chloressigsaurem Natrium und kocht nach Zugabe von konz. Schwefelsäure (KALLE & Co., D.R.P. 414853; *C.* **1925** II, 774; *Frdl.* **15**, 326). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111—112° (K.). — Liefert in Chlorbenzol bei Einw. von Phosphortrichlorid bei 70—80°, nachfolgender Umsetzung mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Antimonpentachlorid bei 0—5° und Eintragen der Lösung des entstandenen Chlorids in verd. Natriumcarbonat-Lösung S-[x-Chlor-naphthyl-(1)]-thioglykolsäure (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 474560; *C.* **1929** II, 487; *Frdl.* **16**, 511).

α-Naphthylsulfon-acetonitril, Cyanmethyl-α-naphthyl-sulfon $C_{12}H_9O_2NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CN$ (H 624; E I 309). *B.* Aus α-Naphthylsulfon-dibromacetonitril beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol (TROEGER, WUNDERLICH, *J. pr.* [2] **101**, 170). — F: 111—112° (T., W., *J. pr.* [2] **101**, 160 Anm. 2).

β-[α-Naphthylmercapto]-propionsäure, S-α-Naphthyl-thiohydracrylsäure $C_{13}H_{12}O_2S = C_{10}H_7\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von β-brom-propionsaurem Natrium

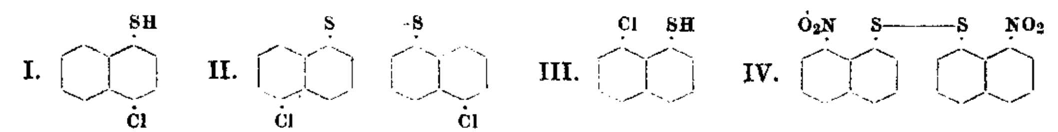
auf das Natriumsalz des α-Naphthylmercaptans (KROLLPFEIFFER, SCHULTZE, *B.* **56**, 1822). — Schuppen (aus Benzol + Petroläther). F: 89—90°. — Liefert beim Aufbewahren in konz. Schwefelsäure 4-Oxo-7.8-benzo-thiochroman (Syst. Nr. 2466).

[β-Diäthylamino-äthyl]-α-naphthyl-sulfid, 2-α-Naphthylmercapto-1-diäthylamino-äthan $C_{16}H_{21}NS = C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-α-thionaphtholat und Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin in heißem Alkohol (BAYER & Co., D.R.P. 406151; *C.* **1925** I, 1533; *Frdl.* **14**, 1284). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 180—195°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 95—96°.

ms-[α-Naphthylmercapto-selen]-acetylaceton, α-Naphthylthioselenacetylaceton $C_{15}H_{14}O_2SSe = C_{10}H_7 \cdot S \cdot Se \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Thio-α-naphthol auf überschüssiges „Selenacetylaceton" (E II 1, 837) in absol. Äther (MORGAN, DREW, BARKER, *Soc.* **121**, 2452). — Gelbe Krystalle (aus Äther oder Petroläther). F: 81—83°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisen(III)-chlorid eine rote Färbung. — Kupfersalz. Grüngelb.

4-Chlor-thionaphthol-(1), [4-Chlor-naphthyl-(1)]-mercaptan $C_{10}H_7ClS$, Formel I (H 625). F: 49—50° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 455280; *Frdl.* **15**, 617). — Liefert bei der Kondensation mit Oxalylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid 5-Chlor-6.7-benzo-thionaphthenchinon (Syst. Nr. 2482).

Bis-[5-chlor-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{20}H_{12}Cl_2S_2$, Formel II (H 625). *B.* Durch Reduktion von 5-Chlor-naphthalin-sulfinsäure-(1) mit Bromwasserstoff in Eisessig (REISSERT, *B.* **55**, 873). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 169—170°.



8-Chlor-thionaphthol-(1), [8-Chlor-naphthyl-(1)]-mercaptan $C_{10}H_7ClS$, Formel III. F: 108—109° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 455280; *Frdl.* **15**, 617). — Liefert bei der Kondensation mit Oxalylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid 3′-Chlor-[benzo-1′.2′;6.7-thionaphthenchinon] (Syst. Nr. 2482).

α-[x-Chlor-naphthyl-(1)-mercapto]-essigsäure, S-[x-Chlor-naphthyl-(1)]-thioglykolsäure $C_{12}H_9O_2ClS = C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt S-α-Naphthylthioglykolsäure in Chlorbenzol mit Phosphortrichlorid bei 70—80°, versetzt die Lösung mit Chlorbenzol und Antimonpentachlorid, fügt bei 0—5° allmählich Sulfurylchlorid hinzu und trägt das erhaltene Chlorid in verd. Sodalösung ein (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 474560; *C.* **1929** II, 487; *Frdl.* **16**, 511). — Nadeln (aus Benzol). F: 135°. — Natriumsalz. Blättchen.

Amid $C_{12}H_{10}ONClS = C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 151° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 474560; *C.* **1929** II, 487; *Frdl.* **16**, 511).

Bis-[8-nitro-naphthyl-(1)]-disulfid, 8.8′-Dinitro-[dinaphthyldisulfid-(1.1′)] $C_{20}H_{12}O_4N_2S_2$, Formel IV. *B.* Durch Reduktion von 8-Nitro-naphthalin-sulfinsäure-(1) mit Bromwasserstoff in Eisessig, zweckmäßig in Gegenwart von Schwefeldioxyd (REISSERT, *B.* **55**, 867). — Krystalline Masse, die am Licht gelb wird. F: 214°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löst sich mit braunroter Farbe in konz. Schwefelsäure; die Lösung wird auf Phenolzusatz gelblichgrün. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge Naphthsultam, bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig das Zinksalz des 8-Amino-thionaphthols-(1).

2.4-Dinitro-thionaphthol-(1), [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-mercaptan $C_{10}H_6O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel (E I 309). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei schnellem Eintragen einer warmen alkoholischen Lösung von überschüssigem Natriumsulfid in eine alkoh. Lösung von 4-Chlor-1.3-dinitronaphthalin (TALEN, *R.* **47**, 784). — Gelb. F: 117—118°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Petroläther. — Oxydiert sich an der Luft zu Bis-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-disulfid.

SH, NO_2, NO_2

Bis-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-sulfid, 2.4.2′.4′-Tetranitro-[dinaphthylsulfid-(1.1′)] $C_{20}H_{10}O_8N_4S = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot S \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$ (E I 310). *B.* Entsteht aus 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin beim Kochen mit Natriumsulfid, Thioharnstoff, Kaliumrhodanid oder Natriumäthylxanthogenat in Alkohol (TALEN, *R.* **47**, 782, 790, 792, 793). — Hellgelbe Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 283° (Zers.). Leicht löslich in Acetanhydrid, schwer in Benzol, Eisessig und anderen organischen Lösungsmitteln.

Äthyl-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{12}H_{10}O_4N_2S_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Neben der vorangehenden Verbindung beim Kochen von Natriumäthylxanthogenat mit 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin in Alkohol (TALEN, *R.* **47**, 790). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 85°.

Bis-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-disulfid, 2.4.2'.4'-Tetranitro-[dinaphthyldisulfid-(1.1')] $C_{20}H_{10}O_8N_4S_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$ (E I 310). Die von ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 297 als solches beschriebene Verbindung ist von TALEN, *R.* **47**, 785 als ein Gemisch dieser Verbindung mit 2.4-Dinitro-thionaphthol-(1) erkannt worden. — *B.* Durch schnelles Eintragen einer warmen alkoholischen Lösung von überschüssigem Natriumsulfid in eine gleiche Lösung von 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin und Versetzen der erhaltenen dunkelroten Lösung mit wäßr. Jod-Kaliumjodid-Lösung (T., *R.* **47**, 784). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich explosionsartig bei 230° (T.). Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Eisessig und Acetanhydrid (T.). Gibt mit Alkalilauge keine Rotfärbung [Unterschied von 2.4-Dinitro-thionaphthol-(1)] (T.).

Bis-[2.4.5-trinitro-naphthyl-(1)]-sulfid, 2.4.5.2'.4'.5'-Hexanitro-[dinaphthylsulfid-(1.1')] $C_{20}H_8O_{12}N_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin mit Natriumsulfid in Alkohol (TALEN, *R.* **47**, 785). — Gelbe Krystalle (aus Acetanhydrid). Zersetzt sich bei 323°. Schwer löslich in Aceton und Acetanhydrid, sonst unlöslich.

Seleno-α-naphthol, α-Naphthylselenwasserstoff, α-Naphthylselenmercaptan $C_{10}H_8Se$, s. nebenstehende Formel (H 626). Reagiert mit Brenztraubensäure unter Bildung von Äthyliden-bis-α-naphthylselenid (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2860). — Salze: L., F., F., *B.* **62**, 2858. $Cu(C_{10}H_7Se)_2$. Hellbraunes Pulver. — $AgC_{10}H_7Se$. Hellroter Niederschlag. — $Hg(C_{10}H_7Se)_2$. Citronengelb. — $Pb(C_{10}H_7Se)_2$. Orangefarbenes Pulver.

Methyl-α-naphthyl-selenid $C_{11}H_{10}Se = C_{10}H_7 \cdot Se \cdot CH_3$. *B.* Aus Seleno-α-naphthol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (LOEVENICH, FREMDLIDG, FÖHR, *B.* **62**, 2858). — Hellgelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 173°.

Methyl-α-naphthyl-selenon $C_{11}H_{10}O_2Se = C_{10}H_7 \cdot SeO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Methyl-α-naphthyl-selenid mit heißer verdünnter Permanganat-Lösung (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2859). — Hellgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 290°

Äthyl-α-naphthyl-selenid $C_{12}H_{12}Se = C_{10}H_7Se \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Seleno-α-naphthol mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2859). — Gelbes Öl. Kp_{13}: 167—168°.

Isopropyl-α-naphthyl-selenid $C_{13}H_{14}Se = C_{10}H_7 \cdot Se \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Seleno-α-naphthol mit Isopropyljodid und Natriumäthylat-Lösung (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2859). — Öl von knoblauchartigem Geruch. Kp_{14}: 165—167°.

Butyl-α-naphthyl-selenid $C_{14}H_{16}Se = C_{10}H_7 \cdot Se \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Seleno-α-naphthol mit Butyljodid und Natriumäthylat-Lösung (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2859). — Hellgelbes Öl. Kp_{12}: 180°.

Di-α-naphthylselenid $C_{20}H_{14}Se = C_{10}H_7 \cdot Se \cdot C_{10}H_7$ (H 626). Wird durch Kaliumdichromat in siedender verdünnter Essigsäure zu Di-α-naphthylselenoxyd oxydiert (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2860).

Di-α-naphthylselenoxyd $C_{20}H_{14}OSe = C_{10}H_7 \cdot SeO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Oxydation von Di-α-naphthylselenid mit Kaliumdichromat in siedender verdünnter Essigsäure (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2860). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. — Wird durch heiße Permanganat-Lösung zu Di-α-naphthylselenon oxydiert.

Di-α-naphthylselenon $C_{20}H_{14}O_2Se = C_{10}H_7 \cdot SeO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Oxydation von Di-α-naphthylselenoxyd mit heißer überschüssiger Permanganat-Lösung (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2860). — Blättchen (aus Alkohol). F: 106°.

Äthyliden-bis-α-naphthylselenid, Acetaldehyd-bis-α-naphthylselenomercaptal $C_{22}H_{18}Se_2 = (C_{10}H_7 \cdot Se)_2CH \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Brenztraubensäure auf Seleno-α-naphthol (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2860). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Gemisch aus Paraldehyd, Seleno-α-naphthol und verd. Schwefelsäure (L., F., F.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 89°.

Isopropyliden-bis-α-naphthylselenid, Aceton-bis-α-naphthylselenomercaptol $C_{23}H_{20}Se_2 = (C_{10}H_7 \cdot Se)_2C(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch

aus Aceton und Seleno-α-naphthol (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2860). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 130°.

α-Naphthyl-acetyl-selenid, Selenoessigsäure-Se-α-naphthylester $C_{12}H_{10}OSe$ = $C_{10}H_7 \cdot Se \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Seleno-α-naphthol und Acetylchlorid (LOEVENICH, FREMDLING FÖHR, *B.* **62**, 2859). — Goldgelbes Öl von unangenehmem Geruch. Kp_{18}: 167°.

α-Naphthylselenessigsäure, Se-α-Naphthyl-selenoglykolsäure $C_{12}H_{10}O_2Se$ = $C_{10}H_7 \cdot Se \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von chloressigsaurem Natrium mit dem Natriumsalz des Seleno-α-naphthols in wäßrig-alkoholischer Lösung (MORGAN, PORRITT, *Soc.* **127**, 1758). — Krystalle. F: 54°. — Sehr beständig gegen Salpetersäure. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung.

Diphenyl-α-naphthyl-telluroniumhydroxyd $C_{22}H_{18}OTe$, s. nebenstehende Formel. — **Jodid** $C_{22}H_{17}Te \cdot I$. *B.* Beim Schütteln von Diphenyltelluriddichlorid mit 3 Mol α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther + Toluol, Kochen des mit verd. Salzsäure versetzten Reaktionsgemisches mit Silberchlorid und Versetzen der Lösung mit Natriumdisulfit und Kaliumjodid-Lösung (LEDERER, *B.* **53**, 1435, 1444). Krystallpulver (aus Alkohol-Äther). Erweicht bei 130°, schmilzt bei 148°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. — $C_{22}H_{17}Te \cdot I + HgI_2$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Krystallpulver. Erweicht bei 115° und schmilzt bei 126°. [SACHTLEBEN]

$Te(C_6H_5)_2 \cdot OH$

2. ***2-Oxy-naphthalin, β-Naphthol, Naphthol-(2)*** $C_{10}H_8O$, s. nebenstehende Formel (H 627; E I 310).

· OH

Vorkommen, Bildung.

V. Im Steinkohlenurteer (WEINDEL, *Brennstoffch.* **3**, 248; *C.* **1922** IV, 853). Im Generatorteer aus böhmischer Braunkohle (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 158).

B. Beim Erhitzen von β-Brom-naphthalin mit Natriumacetat, Calciumcarbonat und Kupferacetat in verd. Alkohol im Rohr auf 220—270° (LOEVENICH, LOESER, *B.* **60**, 324). Beim Kochen von 2-Brom-1-oxo-tetralin mit Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat, neben anderen Produkten (KROLLPFEIFFER, Mitarb., *B.* **58**, 1672; STRAUS, BERNOULLY, MAUTNER, *A.* **444**, 168, 180). Aus 2-Oxy-1-oxo-tetralin sowie aus 2-Acetoxy-1-oxo-tetralin beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (STR., B., M., *A.* **444**, 167, 181, 183). In geringer Menge neben anderen Produkten aus Naphthochinon-(1.2)-diazid-(1) (Syst. Nr. 2199) beim Erwärmen mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure sowie beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge (BAMBERGER, *B.* **55**, 3391 Anm. 3; BAM., BAUM, SCHLEIN, *J. pr.* [2] **105**, 272). Durch Reduktion von 1-Nitramino-naphthalin (Syst. Nr. 2219) in Wasser mit 4%igem Natriumamalgam, neben anderen Produkten (BAM., *B.* **55**, 3391). — Zur Darstellung durch Schmelzen von β-naphthalinsulfonsaurem Natrium mit Natriumhydroxyd vgl. noch MAY, *Am. Soc.* **44**, 650; SACHAROW, *Ž. chim. Promyšl.* **5**, 720; *C.* **1929** I, 298; S. P. SCHOTZ, Synthetic organic compounds [London 1925], S. 202; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 4. Aufl. [Wien 1938], S. 133.

Physikalische Eigenschaften.

Krystallographisches: E. QUERCIGH, Sulle relazioni cristallografiche e d'isomorfismo fra naftalina, α-naftolo e β-naftolo [Turin 1919], S. 8; *C.* **1920** III, 834; BRAGG, *Pr. phys. Soc. London* **34**, 47; *C.* **1924** II, 1155. F: 122,0° (korr.) (WINKLER, *Ar.* **1928**, 49). Kp_{760}: 294,85° (MAY, BERLINER, LYNCH, *Am. Soc.* **49**, 1014). Dampfdruck zwischen ca. 130° und ca. 300°: M., B., L., *Am. Soc.* **49**, 1013. D: 1,28 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 9); D^{10}: 1,263 (QUERCIGH, Sulle relazioni etc., S. 14; *C.* **1920** III, 834); $D^{130,2}$: 1,100; $D^{144,5}$: 1,067; D^{161}: 1,055 (BHATNAGAR, SINGH, *J. indian chem. Soc.* **6**, 264; *C.* **1929** II, 1274). Oberflächenspannung bei 130,2°: 36,45, bei 144,5°: 35,14, bei 161°: 33,70 dyn/cm (BH., S.). Parachor: BH., S. Molarwärme des festen β-Naphthols zwischen 25° (41,3 cal) und dem Schmelzpunkt (58,9 cal) und des flüssigen β-Naphthols zwischen dem Schmelzpunkt (69,0 cal) und 205°: ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* **48**, 1286. Schmelzwärme: 4490 cal/Mol (A., L., J., *Am. Soc.* **48**, 1283). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1186,8 kcal/Mol (umgerechnete Werte von VALEUR, *Bl.* [3] **19** [1898], 513; *A. ch.* [7] **21** [1900], 541) (SWIETOSLAWSKI, STARCZEWSKA, *J. Chim. phys.* **23**, 822). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösungen in Hexan und Alkohol: DE LASZLO, *Pr. roy. Soc.* [A] **111**, 360; *C.* **1926** II, 536; in Alkohol: MARCHLEWSKI, MOROZ, *Bl.* [4] **35**, 478; in alkal., Na_2SO_3 enthaltenden Lösungen:

MOIR, *Soc.* **1927**, 1811. Tesla-Luminescenz-Spektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2403. Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004. β-Naphthol zeigt nur geringe Kathodenluminescenz; die von O. FISCHER (*C.* **1908** II, 1406) beobachteten Banden sind auf beigemengtes Anthracen zurückzuführen (MARSH, *Soc.* **1927**, 128, 130).

1000 cm^3 Wasser lösen bei 25° 0,567 g β-Naphthol; die Löslichkeit in Wasser wird durch Pikrinsäure erhöht (BAUR, SCHNYDER, *Z. El. Ch.* **35**, 257). Löslichkeit in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther: DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 104. Extrahierbarkeit von β-Naphthol aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347. Bei 20° lösen 100 g Cyclohexanol 46,3 g, 100 g 1-Methyl-cyclohexanol-(2) 53,7 g, 100 g 1-Methyl-cyclohexanol-(3) 49,8 g, 100 g 1-Methyl-cyclohexanol-(4) 48,3 g β-Naphthol (WEISSENBERGER, SCHUSTER, *Z. ang. Ch.* **38**, 626). — Zustandsdiagramm des Systems Naphthalin-β-Naphthol-Azobenzol-Stilben: W. WAHL, III. Nordiska Kemistmötet [Helsingfors 1926], S. 181; *C.* **1929** I, 1413. Kryoskopisches Verhalten in trocknem, teilweise entwässertem und in mit Wasser gesättigtem Nitrobenzol: BROWN, BURY, *J. phys. Chem.* **30**, 698. Thermische Analyse einiger binärer Systeme, die β-Naphthol enthalten, s. in der untenstehenden Tabelle. Thermische

Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Eutektika Temp. °	Eutektika Gew.-% β-Naphthol
Diphenylmethan [1]	22,6	95,0
Triphenylmethan [2]	77	20
α-Naphthol [3]	68	36 *)
Fenchon [4]	10	81
2-Nitro-benzaldehyd [5]	31,5	23 *)
3-Nitro-benzaldehyd [6]	47,5	17,5 *)
	61,5	47 *)
4-Nitro-benzaldehyd [5]	74,5	41 *)
	75,5	55 *)
Acetophenon [7]	2	32
Chalkon [8]	ca. 36	ca. 34
Dibenzalaceton [8]	ca. 52	ca. 43
Salicylaldehyd [9]	—11	ca. 20
3-Oxy-benzaldehyd [10]	74	45
Chloressigsäure (α-Modifikation) [11]	47,6	27,50
Chloressigsäure (β-Modifikation) [11]	ca. 44	24,59
Zimtsäure [12]	87	52
Dimethyloxalat [12]	39	31

Komponente	Eutektika Temp. °	Eutektika Gew.-% β-Naphthol
Bernsteinsäure [12]	117	97,5
Anilin [13]	—7	4
	80,5	70
p-Toluidin [13]	78	66
	38,5	12
3-Amino-phenol [13]	96	74
	97,5	41,5
4-Amino-phenol [13]	106	83
4-Dimethylamino-benzophenon [8]	ca. 26	ca. 39
ω-[4-Dimethylamino-benzal]-acetophenon [8]	ca. 48	ca. 43
4-Methoxy-ω-[4-dimethylamino-benzal]-acetophenon [8]	ca. 48	ca. 39
Azobenzol [14]	51	18
Carbazol [15]	115,0	91
Acridin [15]	92	87,5

*) Mol-% β-Naphthol. — [1]) KREMANN, FRITSCH, *M.* **41**, 637. — [2]) KR., ODELGA, ZAWODSKY, *M.* **41**, 132, 135. — [3]) E. QUERCIGH: Sulle relazioni cristallografiche e d'isomorfismo fra naftalina, α-naftolo e β-naftolo [Turin 1919], S. 36. — [4]) KR., DIETRICH, *M.* **44**, 176, 178. — [5]) DISCHENDORFER, NESITKA, *M.* **50**, 17, 18, 24, 25. — [6]) DI., *M.* **49**, 134. — [7]) KR., MARKTL, *M.* **41**, 50. — [8]) PFEIFFER, *A.* **440**, 247, 248, 259, 261, 285, 286, 289. — [9]) KR., ZECHNER, *M.* **46**, 179, 188. — [10]) KR., POGANTSCH, *M.* **44**, 164, 166. — [11]) MAMELI, COCCONI, *G.* **53**, 156. — [12]) KR., ZE., DRAŽIL, *M.* **45**, 357, 358, 362, 364, 369, 373. — [13]) KR., LUPFER, ZAWODSKY, *M.* **41**, 506, 509, 510, 513, 514, 538. — [14]) KR., ZECHNER, WEBER, *M.* **45**, 306, 307. — [15]) KR., SLOVAK, *M.* 41, 11, 13, 25.

Analyse der binären Systeme mit 1.3-Dinitro-benzol, 2.4-Dinitro-toluol und 2.4.6-Trinitrotoluol: GIUA, MARCELLINO, *G.* **50** I, 346, 355; mit Naphthalin (ununterbrochene Mischkrystallreihe): E. QUERCIGH, Sulle relazioni cristallografiche e d'isomorfismo fra naftalina, α-naftolo e β-naftolo [Turin 1919], S. 30; *C.* **1920** III, 834; RHEINBOLDT, KIRCHEISEN, *J. pr.* [2] **113**, 202; mit Benzhydrol: KREMANN, DRAŽIL, *M.* **45**, 347, 350; mit Zimtaldehyd: KR., ZECHNER, *M.* **46**, 178, 182; mit Dianisalaceton: PFEIFFER, *A.* **440**, 248; mit Chinon: KR., Mitarb., *M.* **43**, 291; mit Diäthyloxalat: KR., ZE., DRAŽIL, *M.* **45**, 376, 378; mit β-Naphthylamin: MENSCHUTKIN, BUTKOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 414; *C.* **1927** I, 2650; mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon: PFEIFFER, *A.* **440**, 288; mit Succinimid: KR., DIETRICH, *M.* **44**, 152, 155; mit 1.4-Dimethyl-2.5-dioxo-piperazin: PFEIFFER, WANG, *Z. ang. Ch.* **40**,

983, 988. Thermische Analyse des ternären Systems mit Chinon und Nitrobenzol: KREMANN, Mitarb., *M.* **43**, 292.

Dampfdruck, Viscosität und Oberflächenspannung von Gemischen mit Aceton bei 18°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, MAYER, *M.* **45**, 450, 453. Dichte einiger Lösungen in Chinolin: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 206. Kontaktwinkel mit Wasser: NIETZ, *J. phys. Chem.* **32**, 261. Adhäsion an poliertem Duraluminium: McBAIN, LEE, *J. phys. Chem.* **32**, 1181. — Brechungsindices von Lösungen in Chinolin: KRO., *A.* **430**, 206. Gemische von Borsäure und wenig β-Naphthol zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung grünes Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in wäßr. Lösung: 2,1—$3,5\times10^{-10}$ (aus der Intensität der Fluorescenz von Lösungen in Phosphat- und Borat-Puffern in Licht von 366 mμ) (EISENBRANDT, *Ph. Ch.* [A] **144**, 457). Konduktometrische Titration mit Natronlauge: KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* **112**, 190.

Hemmt die Autoxydation von Aldehyden wie Acetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol usw. (MOUREU, DUFRAISSE, *C. r.* **174**, 259), von Linolsäure und pflanzlichen Ölen (NOWIKOW, *Maslob. žir. Delo* **1927**, Nr. 2, S. 17; *C.* **1927** I, 3155), von trocknenden Ölen (TARADOIRE, *C. r.* **182**, 61). Einfluß auf die Inversion von Saccharose durch Salzsäure: WATERMAN, GROOT, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 682; *C.* **1921** I, 131.

Chemisches Verhalten.

Geht bei der Destillation in Gegenwart von Natriumdisulfat bei 200—210° in β.β-Dinaphthyläther über (RODIONOW, MANZOW, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 510 T; *C.* **1924** I, 1665). Liefert bei der trocknen Destillation im Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Strom in Gegenwart von mit Wasserstoff aktiviertem Aluminiumpulver bei Dunkelrotglut als Hauptprodukt Naphthalin (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 106; *C.* **1928** I, 2370). Gibt beim Leiten durch ein mit Glasringen gefülltes Quarzrohr bei 660° Naphthalin, β-Dinaphthostilben, 1.2.7.8-Dibenzo-xanthen (Syst. Nr. 2376), Benzol-Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd und Wasserstoff (HAGEMANN, *Z. ang. Ch.* **42**, 360). Beim Erhitzen mit Vanadiumpentoxyd auf 300° erhält man β-Dinaphthol (CLEMO, SPENCE, *Soc.* **1928**, 2816). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **172**, 686), bei gleichzeitiger Anwesenheit von Silbersalz geringe Mengen Cyanwasserstoff (F., HIEULLE, *C. r.* **174**, 41; *C. r. Soc. Biol.* **86**, 179; *C.* **1922** I, 1228). Die von EHRLICH (*M.* **10**, 116) bei der Oxydation von β-Naphthol mit alkal. Permanganat-Lösung erhaltene Verbindung $C_{20}H_{12}O_4$ ist nach DISCHENDORFER, DANZIGER (*M.* **48**, 316) 4-[2-Carboxy-phenyl]-5.6-benzo-cumarin (Syst. Nr. 2619). Geschwindigkeit der Oxydation durch Kaliumeisen(III)-cyanid, Kaliummolybdän(V)-cyanid oder Kaliumwolfram(V)-cyanid bei verschiedenem p_H bei 23° bzw. 60°: CONANT, PRATT, *Am. Soc.* **48**, 3223, 3229, 3232. Zur Reduktion mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol vgl. noch STRAUS, LEMMEL, *B.* **54**, 34. Liefert bei der Einw. von Natrium in flüssigem Ammoniak Tetralol-(6) und Tetralol-(2) (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 966). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel-Katalysatoren bei erhöhter Temperatur unter Druck je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen Tetralol-(2), Tetralol-(6), Tetralin, Dekalin und bisweilen auch β-Dekalole (SCHROETER, *A.* **426**, 89; HÜCKEL, *A.* **441**, 18; BROCHET, CORNUBERT, *C. r.* **172**, 1500; *Bl.* [4] **31**, 1283; vgl. a. NISHIMATSU, KIMURA, Sexagint, Festschrift f. Y. Osaka [Kyoto 1927], S. 219; *C.* **1928** I, 2369). Bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Platin in essigsaurer Lösung bei 40—50° unter Druck erhält man je nach Menge des Katalysators und Wasserstoffs wechselnde Mengen Tetralol-(6), stereoisomere β-Dekalole und Dekaline sowie andere Produkte (HÜ., *A.* **451**, 113, 117).

Zur Chlorierung durch Chlor in Sodalösung [Bildung von 8-Chlor-2-oxy-naphthalin(?)] vgl. TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 161; *C.* **1928** II, 767. Zur Chlorierung durch Behandeln mit Natriumhypochlorit vgl. noch FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 379. Zur Bromierung mit 1 oder 2 Mol Brom vgl. noch TI.; FRA., ST., *J. pr.* [2] **103**, 367. Beim Erwärmen mit 3 Mol Brom auf dem Wasserbad entsteht entgegen älteren Angaben (vgl. H **6**, 628; FRA., ST., *J. pr.* [2] **103**, 367) nicht 1.3.6-Tribrom-naphthol-(2), sondern 1.4.6-Tribrom-naphthol-(2) (JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1** [1929], 246; FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *A.* **484** [1930], 274). Liefert mit mehr als 4 Mol Brom in Eisessig auf dem Wasserbad 1.3.4.6-Tetrabrom-naphthol-(2), 1.3.5.6-Tetrabrom-naphthol-(2) und 1.3.6.8-Tetrabrom-naphthol-(2) (FRA., ST., *J. pr.* [2] **103**, 377; FRIES, SCH., *A.* **484**, 276). Gibt bei der Einw. von 1 Mol Salpetersäure und 2 Mol Titantrichlorid in verdünnter wäßriger Lösung 1-Nitroso-naphthol-(2) (Syst. Nr. 674) (KNECHT, *Soc.* **125**, 1538). Bei der Einw. von Wismutnitrat unter verschiedenen Bedingungen wurden nur unkrystallisierbare Produkte erhalten (SPIEGEL, HAYMANN, *B.* **59**, 203).

Liefert mit der berechneten Menge Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol bei niedriger Temperatur (DZIEWOŃSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 526; *C.* **1928** II, 45) oder beim Einrühren in 3 Mol Chlorsulfonsäure unterhalb 15° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 196) Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1). Beim Erhitzen mit

1 Mol Chlorsulfonsäure in Tetrachloräthan auf 130° erhält man Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6), während beim Einrühren von β-Naphthol in 10 Tle. Chlorsulfonsäure bei Raumtemperatur Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.5)-dichlorid und Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.6)-dichlorid, bei 130—140° Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8)-trichlorid gebildet werden (P., G.-F., BL.-H., *M.* **49**, 196; **53/54**, 83; P., BL.-H., *M.* **49**, 204, 207). Bei der Umsetzung mit Selenoxychlorid $SeOCl_2$ in Chloroform entsteht außer Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-selenid (MICHAELIS, KUNCKELL, *B.* **30**, 2825) noch 1-Chlor-naphthol-(2) (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3269). Über Salzbildung bei der Einw. von Ammoniak bei Zimmertemperatur oder bei der Einw. von flüssigem Ammoniak vgl. BRINER, MORF, *Helv.* **11**, 929. Beim Leiten von β-Naphthol-Dämpfen und Ammoniak über mit Aluminiumoxyd überzogenen Bimsstein bei 430—450° erhält man β-Naphthylamin und wenig Di-β-naphthylamin (HOWALD, LOWY, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 397; *C.* **1924** I, 480). Gibt beim Behandeln mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig (PAOLINI, *G.* **51** II, 193; KRYŃSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 76; *C.* **1928** II, 2143) oder beim Behandeln mit Quecksilberoxyd in heißer Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure (KR.) 1-Acetoxymercuri-naphthol-(2). Nach I. G. Farbenind. (D.R.P. 436524; *Frdl.* **15**, 298) entsteht aus β-Naphtholkalium bei der Einw. von Kohlendioxyd im Autoklaven bei 170—230° 6-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) neben 3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) (vgl. jedoch SCHWENK, *Ch. Z.* **53**, 336; *C.* **1929** II, 573). Die Ausbeute an 3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) bei der Einw. von Kohlendioxyd unter Druck auf β-Naphtholnatrium oder -kalium bei ca. 250° (vgl. H **6**, 634) wird durch Verwendung von β-Naphthol als Verdünnungsmittel verbessert (BAYER & Co., D.R.P. 423034; *Frdl.* **15**, 295).

Geschwindigkeit der Reaktion von β-Naphtholnatrium mit Äthyljodid in verschiedenen Alkoholen bei verschiedenen Temperaturen: COX, *Soc.* **117**, 496; **119**, 149. Liefert mit Acetylen in Alkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Quecksilber(II)-sulfat Acetaldehyd-di-β-naphthyl-acetal sowie geringe Mengen 1.1-Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äthan und dessen Anhydrid (Syst. Nr. 2376) (WENZKE, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **46**, 178). Gibt beim Erhitzen mit Benzylchlorid in Gegenwart von metallischem Natrium oder von Kaliumcarbonat in Toluol 1-Benzyl-naphthol-(2) (CLAISEN, *A.* **442**, 243; *Z. ang. Ch.* **36**, 478; BAYER & Co., D.R.P. 422948; *C.* **1926** I, 2841; *Frdl.* **15**, 303); beim Arbeiten in wäßrig-alkalischem Medium erhält man außerdem geringe Mengen Benzyl-β-naphthyl-äther (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2067). Gibt beim Behandeln mit Benzotrichlorid in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder in verd. Natronlauge bei 60° 1-Benzoyl-naphthol-(2) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378908, 418034; *C.* **1923** IV, 593; *Frdl.* **14**, 469; **15**, 300).

Gibt beim Erwärmen mit Methanol in Gegenwart von Kieselsäuregel auf dem Wasserbad Methyl-β-naphthyl-äther (KOROLEW, *Ž. chim. Promyšl.* **4**, 547; *C.* **1927** II, 2174). Liefert beim Erhitzen mit Methanol in Gegenwart von Aluminiumoxyd auf 425° x-Trimethyl-naphthalin vom Kp_{12}: 142—145° (E II **5**, 471), x-Tetramethyl-naphthalin vom Schmelzpunkt 107—108° (E II **5**, 471) und andere Produkte (BRINER, PLÜSS, PAILLARD, *Helv.* **7**, 1054; PLÜSS, *Helv.* **8**, 508). Beim Erhitzen mit Alkohol, Butylalkohol und Isoamylalkohol in Gegenwart von Aluminiumoxyd entstehen ölige Produkte (PLÜSS, *Helv.* **8**, 511). Wärmetönung bei der Einw. von β-Naphthol auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 745. Gibt mit Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther bei anfänglichem Erhitzen β-Naphthylchloracetat (S. 601) (CROMPTON, VANDERSTICHELE, *Soc.* **117**, 692). Liefert beim Erhitzen mit Cyclohexanol in Gegenwart von Zinkchlorid auf 150° 1-Cyclohexyl-naphthol-(2) und wenig 6-Cyclohexyl-naphthol-(2) (ALBERTI, *A.* **450**, 314). Gibt mit Triphenylcarbinol in essigsaurer Lösung bei der Einw. von Schwefelsäure in der Wärme 1-Trityl-naphthol-(2) (HARDY, *Soc.* **1929**, 1006). Beim Kochen mit den Verbindungen aus Knallquecksilber und Kaliumcyanid, Kaliumrhodanid oder Kaliumjodid in verd. Alkohol entsteht das Nitril der 2-Oxy-naphthoesäure-(1) (PASSERINI, GRULIS, *G.* **56**, 832).

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine kalte Lösung von β-Naphthol in Orthoameisensäureäthylester entstehen β-Naphtholäthyläther und wenig [Dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyrylium]-chlorid (Syst. Nr. 2394) (PRATT, ROBINSON, *Soc.* **123**, 744). Geschwindigkeit der Acetylierung durch Acetanhydrid in Lösungen von verschiedenem p_H: CONANT, BRAMANN, *Am. Soc.* **50**, 2306. Bei der Einw. von Acetylbromid auf β-Naphthol in Äther bei 25° erhält man hauptsächlich Äthylbromid, Äthylacetat und Essigsäure und nur wenig β-Naphthylacetat (BASSETT, TAYLOR, *Soc.* **1929**, 1569, 1575). Gibt mit Aceto-nitril in wenig absol. Äther beim Einleiten von Chlorwasserstoff unter Eiskühlung das Hydrochlorid des Acetimino-β-naphthyläthers (S. 601); reagiert analog mit Chloracetonitril (HOUBEN, *B.* **59**, 2886) und mit Trichloracetonitril (H., FISCHER, *B.* **60**, 1776). Liefert mit der äquimolekularen Menge Oxalylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei nachfolgender Zugabe von Aluminiumchlorid 4.5-Benzo-cumarandion-(2.3) (GIUA, DE FRANCISCIS, *G.* **54**, 512; G., *Atti Congr. naz. Chim. ind.* **1924**, 266; *C.* **1925** I, 2309); gibt unter analogen Bedingungen mit Malonylchlorid Malonsäure-di-β-naphthylester (GIUA, *R.A.L.* [6] **2**, 345). β-Naphthol gibt bei der Einw. von Rhodan in Äthylenchlorid (KAUFMANN, LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 147; *C.* **1923** III, 613) oder in Tetrachlorkohlenstoff (I. G. Farbenind., D.R.P. 439604; *C.* **1927** I, 1366; *Frdl.*

15, 278) 1-Rhodan-naphthol-(2). Beim Erhitzen mit Atrolactinsäure (Syst. Nr. 1073) und 73%iger Schwefelsäure auf 100—130° erhält man 3-Methyl-3-phenyl-4.5-benzo-cumaranon-(2) (SIMONIS, Mitarb., *B.* **57**, 2048). β-Naphthol-natrium liefert mit 0,5 Mol [4-Chlor-2-nitrophenyl]-p-toluolsulfonyl-disulfid in siedendem Alkohol Toluol-sulfinsäure-(4), 4.4′-Dichlor-2.2′-dinitro-diphenyldisulfid, Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid; in analoger Weise entstehen mit Di-p-toluolsulfonyl-sulfid Toluolsulfinsäure-(4) und Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid, mit Di-p-toluolsulfonyl-trisulfid Toluolthiosulfonsäure-(4) und Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1387).

β-Naphthol liefert mit Benzoisonitril in siedendem Alkohol das Dianil des 2-Oxy-naphthyl-(1)-glyoxals (PASSERINI, *R. A. L.* [5] **32** II, 165; *G.* **54**, 187). Beim Erhitzen mit N.N′-Diphenyl-formamidin auf 130° erhält man 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-anil (Syst. Nr. 1604) (SHOESMITH, HALDANE, *Soc.* **125**, 2405, 2406). Gibt mit Oxalsäure-bis-phenylimid-chlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid 4.5-Benzo-cumarandion-(2.3) (Syst. Nr. 2482) (STAUDINGER, GOLDSTEIN, SCHLENKER, *Helv.* **4**, 354). Beim Kochen von β-Naphthol mit p-Phenylendiamin und $NaHSO_3$-Lösung entsteht N-β-Naphthyl-p-phenylendiamin (BUCHERER, STICKEL, *J. pr.* [2] **110**, 346). β-Naphthol liefert beim Erhitzen mit 4-Dimethylamino-2-oxy-benzhydrol in Gegenwart von Zinkchlorid 6-Dimethylamino-9-phenyl-1.2-benzo-xanthen (Syst. Nr. 2640) (KRISHNA, POPE, *Soc.* **119**, 288). Kuppelt mit Isodiazotaten in Gegenwart von Kohlensäure oder Borsäure (BIGIAVI, *B.* **62**, 2102). β-Naphthol gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 190° 1.8-Phthalyl-naphthol-(2) (E I **8**, 673) (BAYER & Co., D.R.P. 298345; *C.* **1917** II, 256; *Frdl.* **13**, 390; vgl. RIECHE, FRÜHWALD, *B.* **64** [1931], 1603; L. F. FIESER, M. FIESER, *Am. Soc.* **55** [1933], 3013). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 100° erhält man β-Naphthofluoran (Syst. Nr. 2757; vgl. H **19**, 152) (COPISAROW, *Soc.* **117**, 217). Bei der Kondensation mit Cumarin-aldehyd-(6) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 120—130° entsteht eine Verbindung $C_{50}H_{30}O_4$ (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2480) (SEN, CHAKRAVARTY, *Am. Soc.* **50**, 2435).

$$O{<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}C(OH)\cdot C_6H_3{<}^{CH=CH}_{O\text{——}C{<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}O}$$

Liefert mit Phthalidylidenessigsäure in kalter konzentrierter Schwefelsäure 4-[2-Carboxy-phenyl]-5.6-benzo-cumarin (Syst. Nr. 2619) (DISCHENDORFER, DANZIGER, *M.* **48**, 334).

E I 311, Z. 33—35 v. o. statt „eine stickstoffhaltige, ... Verbindung, die bis 280° nicht schmilzt (MANCHOT, *A.* **388**, *113)" lies „2.2′.2″-Trioxy-hydronaphthamid (E I* **8**, *564) (*SACHS, BRIGL, *B.* **44**, *2096)".*

Biochemisches Verhalten.

Wachstumshemmende Wirkung auf Bac. tuberculosis: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 132; *C.* **1925** I, 2699. Anthelminthische Wirkung und Verwendung: COVELL, *Indian J. med. Res.* **13**, 545; *C.* **1926** I, 3493; RICO, *C. r. Soc. Biol.* **97**, 882; *C.* **1928** II, 689; REBELLO, DA COSTA, RICO, *C. r. Soc. Biol.* **98**, 1022; *C.* **1928** II, 1232. Giftigkeit für Schmetterlinge und Eier der Kleidermotte: TITSCHACK, *Z. tech. Biol.* **10**, 129; *C.* **1922** III, 945. Schädigende Wirkung beim Aufstäuben auf Bohnenblätter: MOORE, CAMPBELL, *J. agric. Res.* **28** [1924], 402. Über physiologisches Verhalten vgl. ferner J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 194.

Verwendung.

Bildung von Ölen und Harzen bei der Einw. von Limonen: WUYTS, D.R.P. 396106; *Frdl.* **14**, 666. Überführung in Kunstharze durch Einw. von Paraldehyd: Bakelite G. m. b. H., D.R.P. 375638; *C.* **1923** IV, 602; *Frdl.* **14**, 1140; durch Einw. von Thionylchlorid: Höchster Farbw., D.R.P. 362383; *C.* **1923** II, 921; *Frdl.* **14**, 646; durch Kondensation mit Benzylchlorid und Erhitzen mit Methylal und Zinkchlorid auf 140°: I. G. Farbenind., D.R.P. 446999; *C.* **1927** II, 1403; *Frdl.* **15**, 1178.

Überführung in gerbend wirkende Kondensationsprodukte: BASF, D.R.P. 360426; *C.* **1923** II, 546; *Frdl.* **14**, 606; Elektrochem. Werke, BOSSHARD, STRAUSS, D.R.P. 386012; *C.* **1924** I, 1731; *Frdl.* **14**, 593; Höchster Farbw., D.R.P. 389579; *C.* **1924** II, 1424; *Frdl.* **14**, 599. Über wasserlösliche, als Gerbstoffe oder Schmiermittel verwendbare Produkte, die durch Umsetzung mit chlorierten Paraffinen und nachfolgende Sulfonierung erhalten werden, vgl. Elektrochem. Werke, BOSSHARD, STRAUSS, D.R.P. 344878; *C.* **1922** II, 835; *Frdl.* **14**, 596. Herstellung eines künstlichen Gerbstoffs durch Kondensation von β-Naphthol mit Kolophonium: KÄMPF, D.R.P. 436446; *C.* **1927** I, 220; *Frdl.* **15**, 1308.

Darstellung nichtfärbender Schwefelderivate und Anwendung dieser Produkte zur Fixierung basischer Farbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 400776; *C.* **1924** II, 2428; *Frdl.* **14**, 1076; BAYER & Co., D.R.P. 409783; *C.* **1925** I, 1911; *Frdl.* **14**, 1071.

Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: I. G. Farbenind., D.R.P. 427970; *C.* **1926** II, 654; *Frdl.* **15**, 801; Comp. nationale de Matières colorantes, D.R.P. 445890;

Frdl. 15, 811. Beispiele für die Verwendung als Azokomponente: BAYER & Co., D.R.P. 346250, 366168; *C.* 1922 II, 445; 1923 II, 751; *Frdl.* 14, 976, 1045; Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 457388, 462185, 468483, 473527; *C.* 1928 I, 2544; *Frdl.* 16, 944, 945, 953, 954; I. G. Farbenind., D.R.P. 453949, 455277, 474997; *Frdl.* 16, 963, 965, 968; zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: CASSELLA & Co., D.R.P. 402502; *C.* 1924 II, 2420; *Frdl.* 14, 1027; Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 416379; *C.* 1925 II, 1901; *Frdl.* 14, 1500; I. G. Farbenind., D.R.P. 446220, 451231, 459902; *Frdl.* 15, 886, 888; 16, 928; ORLOW, *Melliand Textilb.* 8, 794; *C.* 1927 II, 2230. Über Bildung von Azofarbstoffen bei der Einw. auf diazotierte Wolle oder Seide vgl. GROOT, *Chem. Weekb.* 21, 450; *C.* 1925 I, 168; MOREL, SISLEY, *Bl.* [4] 41, 1219, 1221.

Analytisches.

Literatur über Nachweis und Bestimmung: MERCKS Reagenzienverzeichnis, 9. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 695. — BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. I [Berlin 1931], S. 200, 422; Bd. III [Berlin 1932], S. 823; Bd. V [Berlin 1934]. S. 1242; Ergw. von J. D'ANS, Bd. III [Berlin 1940], S. 709. — H. MEYER, Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen [Berlin 1933], S. 251.

Farbreaktionen. Die wäßr. Lösung gibt beim Erwärmen mit 1 Tl. 25%iger Salzsäure + 3 Tln. 25%iger Salpetersäure auf 55—60° eine carminrote Färbung, mit verd. Natriumnitrit-Lösung unter Zusatz von 1 Tropfen verd. Schwefelsäure bei 55—60° eine gelbe Färbung, die rasch in Rot übergeht (REBER, *Schweiz. Apoth.-Ztg.* 65, 589; *C.* 1928 I, 384). Beim Kochen mit Natriumkobaltnitrit in essigsaurer Lösung erhält man einen beständigen tiefroten Niederschlag, bei Zusatz von Natronlauge wird die darüberstehende Flüssigkeit gelblich, beim Kochen grün, beim Ansäuern mit Essigsäure olivgrün (MORGAN, SMITH, *Soc.* 119, 716). Gibt mit Selendioxyd oder Natriumselenit in konz. Schwefelsäure eine grüne, in Braun übergehende Färbung (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* 11, 811; *C.* 1926 II, 925). Spuren β-Naphthol geben mit 1 Tropfen einer Lösung von 1 g Hexamethylentetramin in 100 cm^3 konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung, die nach einiger Zeit oder beim Verdünnen mit Wasser verschwindet (Ko, *C.* 1927 I, 1871). Farbreaktionen mit Formaldehyd, Dioxyaceton und Weinsäure in konz. Schwefelsäure: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* 2, 251; *C.* 1929 II, 2702; mit verschiedenen Aldehyden in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* 68, 563, 565; *C.* 1927 II, 2696; 1928 I, 1558; mit Nitroprussidnatrium bei Gegenwart von Schwefelsäure: E., *P. C. H.* 67, 568; *C.* 1926 II, 2207; 1928 I, 1557; mit Benzoesäure-p-sulfonsäure-dichloramid, p-Toluolsulfonsäure-chloramid-natrium und p-Toluolsulfonsäure-dichloramid: BERTHELOT, MICHEL, *Bl. Sci. pharmacol.* 26, 403; *C.* 1920 II, 425; mit Kohlenhydraten in Gegenwart von Schwefelsäure: E., *P. C. H.* 69, 597; *C.* 1928 II, 1467, 2738; mit verschiedenen ätherischen Ölen in Gegenwart von alkoh. Schwefelsäure: E., *Mag. gyógysz. Társ. Ért.* 4, 295—311; *C.* 1928 II, 2199. Gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure wie viele andere Phenole eine orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] 5, 375; *C.* 1927 II, 143).

β-Naphthol gibt mit Blei(IV)-oxyd in Äther eine hellgrüne Lösung (GOLDSCHMIDT, *B.* 55, 3196). Versetzt man eine alkoh. Lösung von β-Naphthol mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd und unterschichtet mit konz. Schwefelsäure, so bildet sich ein durchscheinender brauner Ring mit grünlicher Fluorescenz; beim Durchschütteln entsteht eine dunkelgelbe Färbung mit Fluorescenz; beim Verdünnen mit Alkohol und Versetzen mit Ammoniak verschwindet die Fluorescenz, beim Ansäuern tritt sie wieder auf (ZAMPARO, *Boll. chim.-farm.* 64, 97; *C.* 1925 I, 2457). Gibt bei 30 Min. langem Erwärmen mit Millons Reagens eine braune Färbung (CHAPIN, *J. ind. Eng. Chem.* 12 [1920], 772). Versetzt man die wäßrig-alkoholische Lösung von β-Naphthol mit Natriumnitrit und einigen Tropfen saurer Quecksilber(II)-sulfat-Lösung, so erhält man einen gelben Niederschlag (ESCAÏCH, *J. Pharm. Chim.* [7] 22, 141; *C.* 1920 IV, 598). Mit Nitrit und Sulfanilsäure in essigsaurer Lösung entsteht eine hellgelbe Färbung (VÀGI, *Fr.* 66, 103; vgl. RICHARDSON, *Chem. N.* 65 [1892], 18, *Fr.* 31 [1892], 330). Gibt mit gebleichter Baumwolle und konz. Schwefelsäure eine braune Färbung, die über Rotbraun in Blaugrün übergeht (LEWISCH, *Melliand Textilb.* 7, 863; *C.* 1926 II, 2991).

Nachweis als [4-Nitro-benzyl]-β-naphthyl-äther (F: 106,5°): LYMAN, REID, *Am. Soc.* 42, 616. Nachweis durch Kuppeln mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung von alkal. Lösungen des entstandenen Farbstoffs in Alkohol und Aceton: PALKIN, WALES, *Am. Soc.* 46, 1489, 1491; 48, 812. Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 44. Zum Nachweis von β-Naphthol neben α-Naphthol mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid vgl. PROCHAZKA, *Ind. Eng. Chem.* 15, 944; *C.* 1923 IV, 935. Potentiometrische Bestimmung des Endpunkts der Kupplung von β-Naphthol mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid: F. MÜLLER, *Z. El. Ch.* 34, 63. Analysengang zum Nachweis in pharmazeutischen Präparaten: ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* 41, 503; *C.* 1926 II, 76. Nachweis in Nahrungs- und Genußmitteln durch Ansäuern, Ausschütteln

mit Äther-Petroläther, Eindampfen, Lösen in Wasser und Kuppeln mit diazotierter Naphthionsäure: KINUGASA, TATSUNO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, 2; *C.* **1922** II, 822.

Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 388. Nachweis geringer Mengen α-Naphthol in β-Naphthol mit 4-Nitrobenzol-diazoniumchlorid nach LIEBMANN (vgl. H 6, 639): PROCHAZKA, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 944; *C.* **1923** IV, 935; CALLAN, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 126 T; *C.* **1925** I, 2457; mit chloroformfreiem Tetrachlorkohlenstoff: DRIVER, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 206 T; *C.* **1924** II, 2068.

Bestimmung durch Titration mit Rhodan in Tetrachlorkohlenstoff oder Nitromethan: KAUFMANN, GAERTNER, *B.* **57**, 933. Bestimmung durch Bromtitration in Chloroform: DAY, TAGGART, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 547; *C.* **1928** II, 88. Verhalten bei der Jodzahl-Bestimmung nach HÜBL und WIJS: MACLEAN, THOMAS, *Biochem. J.* **15**, 321. Oxydimetrische Bestimmung mit Kaliumdichromat in heißer schwefelsaurer Lösung: TÄUFEL, WAGNER, *Fr.* **67**, 20. Colorimetrische Bestimmung als Orange II: MATHEWSON, *Am. Soc.* **42**, 1279. Über Bestimmung durch konduktometrische Titration s. S. 593. β-Naphthol kann neben α-Naphthol durch Überführung in eine Additionsverbindung mit Benzidin bestimmt werden (DOLLINGER, *M.* **31** [1910], 648).

Additionelle Verbindungen und Salze des β-Naphthols.

Verbindung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol $C_{10}H_8O + C_6H_3O_4N_2Cl$. F: 88° (I. G. Farbenind., D.R.P. 462151; *C.* **1929** I, 2686; *Frdl.* **16**, 332). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_8O + C_6H_3O_6N_3$ (E I 312). Gelbe Nadeln (aus Chloroform, Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 159° (DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 104), 158° bis 158,5° (HERTEL, *A.* **451**, 191). D: 1,55 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 10). Wird durch Alkohol zersetzt (D., B.). — Verbindung mit 2.4-Dinitro-toluol $C_{10}H_8O + C_7H_6O_4N_2$. F: 74,5° (I. G. Farbenind., D.R.P. 462151). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_{10}H_8O + C_7H_5O_6N_3$ (E I 312). Läßt sich aus Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin umkrystallisieren, wird durch Alkohol zersetzt (DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 104). D: 1,38 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 10). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-naphthalin $C_{10}H_8O + C_{10}H_5O_6N_3$ (E I 312). Orangerote Krystalle (aus Benzol, Chloroform oder Eisessig). F: 146—148° (DIMROTH, RUCK, *A.* **446**, 130). Beständig gegen 90%ige Ameisensäure. Wird durch Methanol zersetzt.

Verbindung mit 2.4-Dinitro-anisol $C_{10}H_8O + C_7H_6O_5N_2$. F: 78° (I. G. Farbenind., D.R.P. 462151; *C.* **1929** I, 2686; *Frdl.* **16**, 332). — Verbindungen mit Pikrinsäure: $C_{10}H_8O + C_6H_3O_7N_3$ (H 640; E I 312). Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **1914**, 1180; *C.* **1925** I, 1557. — $C_{10}H_8O + 2C_6H_3O_7N_3$ (H 640) existiert nach SCHENZLER (Dissert. [Würzburg 1924], S. 62) nicht. — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-3-oxy-toluol $C_{10}H_8O + C_7H_5O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124° (DATTA, MISRA, BARDHAN, *Am. Soc.* **45**, 2432). Explodiert bei 452°. — Verbindung mit Oxalsäure $2C_{10}H_8O + C_2H_2O_4$ (H 640). F: 167° (FEIGL, KOBILIANSKY, *B.* **58**, 1487). Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt (F., K.; MADINAVEITIA, SOROLLA, *An. Soc. españ.* **14** [1916], 299, 305). Liefert mit Phosphoroxychlorid in Pyridin unter Kühlung Oxalsäure-di-β-naphthylester (F., K.).

$2C_{10}H_8O + NH_3$. Krystalle (BRINER, MORF, *Helv.* **11**, 929, 931). Ist bei gewöhnlicher Temperatur und Normaldruck ziemlich beständig. Dissoziationsdruck bei 34°, 42,5°, 54° und 73,5°: B., M. — $C_{10}H_8O + NH_3$. Dissoziationsdruck bei 0°, 20° und 37°: BR., MORF, *Helv.* **11**, 932. — $NaO \cdot C_{10}H_7$. Plättchen. F: 120° (MELDRUM, PATEL, *J. indian chem. Soc.* **5**, 94; *C.* **1928** I, 2388). — $KO \cdot C_{10}H_7$. Plättchen. F: 38—40° (M., P.). — $KO \cdot C_{10}H_7 + 2C_{10}H_8O + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verkohlt bei hoher Temperatur (H. MEYER, *Fr.* **64**, 77). Wird durch heißes Wasser zersetzt.

Basisches Cadmiumsalz. Gelbliches Pulver (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 433102; *C.* **1926** II, 2495; *Frdl.* **15**, 1599). — $NbCl_2(O \cdot C_{10}H_7)_3$. *B.* Aus Niob(V)-chlorid und β-Naphthol in Schwefelkohlenstoff oder siedendem Tetrachlorkohlenstoff (FUNK, NIEDERLÄNDER, *B.* **61**, 251). Rotbraune Krystalle. F: 215° (Zers.?). Zersetzt sich ziemlich schnell an der Luft oder bei Einw. von Wasser. — $Ta(O \cdot C_{10}H_7)_5$. *B.* Aus Tantal(V)-chlorid und β-Naphthol bei längerem Kochen in Tetrachlorkohlenstoff (F., N., *B.* **61**, 251). Gelbe Prismen. F: 180°. — $TaCl_2(O \cdot C_{10}H_7)_3$. Orangerote Krystalle. F: 210° (Zers.) (F., N., *B.* **61**, 251). — Basisches Wismutsalz. Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte, Berlin [1931], S. 179. Unlöslich in Wasser und Alkohol (SCH.). Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 53. — Uranylsalz. Schwarzviolettes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 130° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 242, 272). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, leicht in Aceton. Wird durch Ammoniumsulfid zersetzt. Riecht naphtholartig und schmeckt intensiv brennend.

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus β-Naphthol.

Verbindung $C_{20}H_{12}O_4$ (H 640) von EHRLICH (*M.* **10** [1889], 116) ist von DISCHENDORFER, DANZIGER (*M.* **48**, 316) als 4-[2-Carboxy-phenyl]-5.6-benzo-cumarin (Syst. Nr. 2619) erkannt worden.

Funktionelle Derivate des β-Naphthols.

2-Methoxy-naphthalin, Methyl-β-naphthyl-äther, β-Naphtholmethyläther, β-Naphthanisol, Nerolin $C_{11}H_{10}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$ (H 640; E I 312). *B.* Aus β-Naphthol und Methanol beim Erwärmen in Gegenwart von Kieselsäuregel (KOROLEW, *Ž. chim. Promyšl.* **4**, 547; *C.* **1927** II, 2174). — Kathodenluminescenz: MARSH, *Soc.* **1927**, 128. Thermische Analyse der binären Systeme mit 1.3-Dinitro-benzol, 2.4-Dinitro-toluol, 2.4.6-Trinitrotoluol oder Pikrinsäure: GIUA, MARCELLINO, *G.* **50** I, 347; mit Dianisalaceton (Eutektikum bei ca. 64° und ca. 66 Gew.-% β-Naphtholmethyläther): PFEIFFER, *A.* **440**, 248, 262; mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (Eutektikum bei ca. 68° und ca. 81 Gew.-% β-Naphtholmethyläther) und mit Bis-[4-dimethylamino-benzal]-aceton (Eutektikum bei ca. 67° und 80 Gew.-% β-Naphtholmethyläther): PF., *A.* **440**, 278, 284, 287, 289.

Liefert bei der Hydrierung in essigsaurer Lösung in Gegenwart von kolloidalem Platin unter 2—3 Atm. Druck bei 40—90° Methyl-tetralyl-(6)-äther (HÜCKEL, *A.* **451**, 120). Bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 280° unter vermindertem Druck findet Spaltung in Naphthalin und Methanol bzw. β-Naphthol und Methan statt unter gleichzeitiger teilweiser Hydrierung der Spaltprodukte (MARTY, *C. r.* **187**, 48). Liefert bei der Einw. von absol. Salpetersäure in Gegenwart von wenig Eisessig bei 0° 1.6.8-Trinitro-2-methoxy-naphthalin und geringe Mengen anderer Produkte (VAN DER KAM, *R.* **45**, 571). Gibt bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Benzol in geringer Ausbeute 2.2'-Dimethoxy-dinaphthyl-(1.1') (SCHOLL, SEER, *B.* **55**, 334), bei der Einw. von Aluminiumbromid in wasserfreiem Ligroin die Verbindung $C_{11}H_{10}O + AlBr_3$ (s. u.) (PFEIFFER, HAACK, *A.* **460**, 170). Beim Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur und nachfolgenden Zersetzen des Reaktionsprodukts mit kaltem absolutem Alkohol erhält man 2-Methyl-3-acetyl-5.6-benzochromon; beim Zersetzen mit kaltem Wasser entsteht daneben 2-Methoxy-1-acetyl-naphthalin (SCHNEIDER, KUNAU, *B.* **54**, 2305). Beim Behandeln mit Acetanhydrid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Kühlung entsteht als Hauptprodukt 2-Methoxy-1-acetyl-naphthalin neben wenig 2-Oxy-1-acetyl-naphthalin (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 1892). Gibt beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 150° β-Naphthol und andere Produkte (WASER, SANDER, *Helv.* **8**, 111). Methyl-β-naphthyläther liefert in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Oxalylchlorid in Schwefelkohlenstoff 4.5-Benzocumarandion und wenig 3-Methoxy-acenaphthenchinon (STAUDINGER, SCHLENKER, GOLDSTEIN, *Helv.* **4**, 337), mit Dicyan und Chlorwasserstoff in Schwefelkohlenstoff, besser mit Oxalsäure-bis-phenylimidchlorid oder Oxalsäure-bis-p-tolylimidchlorid in Benzol oder Schwefelkohlenstoff, zuletzt bei 50—55° hauptsächlich 3-Methoxy-acenaphthenchinon (ST., GOLDSTEIN, SCHLENKER, *Helv.* **4**, 349, 359, 363). Bei längerer Einw. von Oxalsäure-bis-phenylimidchlorid und Aluminiumchlorid in siedendem Benzol oder Toluol entsteht ein tiefroter basischer Farbstoff (ST., G., SCH., *Helv.* **4**, 352). Gibt beim Behandeln mit frisch bereitetem Bromcyan und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff anfänglich unter Eiskühlung, zuletzt auf dem Wasserbad 2-Methoxy-naphthoesäure-(1)-nitril (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* **3**, 268). Gibt mit Rhodan in Äther 1-Rhodan-naphthol-(2)-methyläther (KAUFMANN, LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 148; *C.* **1923** III, 613). — Zur Verwendung in der Riechstoffindustrie vgl. CLEMENTE, *Riechstoffind.* **2**, 130; *C.* **1927** II, 1405.

Verbindung mit Aluminiumbromid $C_{11}H_{10}O + AlBr_3$. Nadeln (PFEIFFER, HAACK, *A.* **460**, 170). Liefert beim Erhitzen mit Benzol und folgenden Behandeln mit Wasser β-Naphthol.

2-Äthoxy-naphthalin, Äthyl-β-naphthyl-äther, β-Naphtholäthyläther $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 641; E I 312). *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff in eine kalte Lösung von β-Naphthol in Orthoameisensäureäthylester, neben wenig [Dinaphtho-2'.1':2.3;1''.2'':5.6-pyrylium]-chlorid (Syst. Nr. 2394) (PRATT, ROBINSON, *Soc.* **123**, 744). Aus β-Naphthol bei der Einw. von Kaliumamid und Äthyljodid in flüssigem Ammoniak (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 966). Bei der Reduktion von 1-Brom-naphthol-(2) mit Zinn und Salzsäure in Alkohol, neben β-Naphthol (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 368). — Härte: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* **102**, 333. Kp_{739}: 274—275°; Kp_{12}: 142—143° (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 440). $D_4^{47,3}$: 1,0413; $n_\alpha^{47,3}$: 1,5860; $n_D^{47,3}$: 1,5932; $n_\beta^{47,3}$: 1,6141; $n_\gamma^{47,3}$: 1,6331 (v. AUWERS, FRÜHLING, *A.* **422**, 200). Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Chinolin: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 206. Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2403.

Liefert bei der Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von Platinmohr cis-β-Dekalol I (S. 73), ein Gemisch von β-Dekalol-äthyläthern und cis-Dekalin (WASER, Mitarb., *Helv.*

12, 440). Bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel unter vermindertem Druck bei 280° findet Spaltung in Naphthalin und Äthylalkohol bzw. β-Naphthol und Äthan statt unter gleichzeitiger teilweiser Hydrierung der Spaltprodukte (MARTY, *C. r.* **187**, 48). Gibt bei langsamem Hinzutropfen von Wasser zu einem Gemisch mit Natrium in siedender Solventnaphtha Tetralin und einen Tetraloläthyläther (Öl; Kp_{28}: 155°) (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 370974; *C.* **1923** IV, 539; *Frdl.* **14**, 456). Liefert beim Erhitzen mit Natrium auf 200—215° im Wasserstoffstrom Naphthalin, Alkohol, β-Naphthol, Äthylen und Äthan (SCHORIGIN, *B.* **56**, 184; *B.* **57**, 1632). Beim Lösen in absol. Salpetersäure in Gegenwart von Eisessig bei 0° erhält man 1.6.8-Trinitro-2-äthoxy-naphthalin (VAN DER KAM, *R.* **45**, 571). Liefert bei der Einw. von Wismutnitrat in Eisessig bei Zimmertemperatur 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin (SPIEGEL, HAYMANN, *B.* **59**, 203). Beim Schmelzen mit Quecksilber(II)-acetat entsteht 2-Äthoxy-1-acetoxymercuri-naphthalin (KRYŃSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 79; *C.* **1928** II, 2143). Wird beim Erhitzen mit Oxalsäure unter Bildung von β-Naphthol gespalten (WASER, SANDER, *Helv.* **8**, 111). Wärmetönung bei der Einw. von β-Naphthol-äthyläther auf ätherfreies Magnesiumjodidäthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 746. — Zur Verwendung in der Riechstoffindustrie vgl. CLEMENTE, *Riechstoffind.* **2**, 130; *C.* **1927** II, 1405.

[β-Chlor-äthyl]-β-naphthyl-äther $C_{12}H_{11}OCl = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthol mit p-Toluolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] in Natronlauge auf dem Wasserbad (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 646). Aus [β-Oxy-äthyl]-β-naphthyl-äther durch Einw. von Thionylchlorid in Pyridin (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 3417). — Plättchen (aus Petroläther oder Alkohol). F: 83° (CL., P.), 80—81° (K., R.). — Gibt mit 63%iger Salpetersäure in Eisessig bei 45° [β-Chlor-äthyl]-[1-nitro-naphthyl-(2)]-äther (S. 608) (C., P.). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton bei 50 und 60°: K., R. Liefert beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 140° β.β'-Di-β-naphthoxy-diäthylamin (S. 603) und andere Produkte, mit alkoh. Dimethylamin-Lösung auf 120—140° [β-Dimethylamino-äthyl]-β-naphthyl-äther (S. 602) (CL., P.).

[β-Brom-äthyl]-β-naphthyl-äther $C_{12}H_{11}OBr = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ (H 641; E I 313). *B.* Beim Kochen von β-Naphtholnatrium mit Äthylenbromid in absol. Alkohol (RINDFUSZ, GINNINGS, HARNACK, *Am. Soc.* **42**, 165).

[γ-Chlor-propyl]-β-naphthyl-äther $C_{13}H_{13}OCl = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus [γ-Oxy-propyl]-β-naphthyl-äther durch Einw. von Thionylchlorid in Pyridin (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 3417). — Krystalle (aus Alkohol). F: 47—47,5°. — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton bei 50 und 60°: K., R.

Vinyl-β-naphthyl-äther $C_{12}H_{10}O = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Bei der Destillation einer Lösung von N-Methyl-N-[β-(β-naphthoxy)-äthyl]-anilin-jodmethylat in 15%iger wäßriger Alkalilauge mit Wasserdampf, neben anderen Produkten (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **53**, 1402). — Krystalle. F: 63—64°. Kp_{13}: 137°. Riecht intensiv nach Mandarinenschalen. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Nimmt Wasserstoff oder Brom außerordentlich langsam auf. Wird erst durch längeres Kochen mit Alkalilaugen oder mit verd. Säuren in Acetaldehyd und β-Naphthol gespalten.

Cyclopentyl-β-naphthyl-äther $C_{15}H_{16}O = C_{10}H_7\cdot O\cdot C_5H_9$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentylbromid mit Natrium-β-naphtholat in Alkohol in Gegenwart von wenig Kupferpulver (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3089). — Angenehm riechende Blättchen (aus Methanol). Kp_{12}: 187°.

2-Phenoxy-naphthalin, Phenyl-β-naphthyl-äther $C_{16}H_{12}O = C_{10}H_7\cdot O\cdot C_6H_5$ (H 642; E I 313). *B.* Beim Erhitzen von β-Brom-naphthalin mit Kaliumphenolat und Kupferpulver auf 200—250° (LOEVENICH, LOESER, *B.* **60**, 323). — F: 47°. — Liefert beim Erhitzen mit Natrium im Wasserstoffstrom auf 140—240° Naphthalin, Phenol und wenig Benzol und β-Naphthol (SCHORIGIN, *B.* **57**, 1632).

2-[5-Chlor-2-nitro-phenoxy]-naphthalin, [5-Chlor-2-nitro-phenyl]-β-naphthyl-äther $C_{16}H_{10}O_3NCl = C_{10}H_7\cdot O\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1.2-dinitrobenzol mit β-Naphthol-natrium oder -kalium (I. G. Farbenind., D.R.P. 506339; *Frdl.* **16**, 409). — Krystalle (aus verd. Aceton). F: 109—110° (unkorr.).

Benzyl-β-naphthyl-äther $C_{17}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 642; E I 313). *B.* In geringer Menge neben 1-Benzyl-naphthol-(2) beim Erhitzen von Natrium-β-naphtholat und Benzylchlorid in wäßr. Lösung auf 110° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2067). Aus β-Naphthol und Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid in siedender verdünnter Natronlauge (BAW, *J. indian chem. Soc.* **3**, 103; *C.* **1926** II, 1643). — F: 99—100° (BAW), 95° (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 233). — Liefert beim Erhitzen mit Natrium im Wasserstoffstrom auf 180—270° β-Naphthol, Toluol und Phenyl-β-naphthyl-carbinol (SCHORIGIN, *B.* **57**, 1632). Gibt mit Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein gelbes, saures Produkt (STAUDINGER, SCHLENKER, GOLDSTEIN, *Helv.* **4**, 339).

[4-Nitro-benzyl]-β-naphthyl-äther $C_{17}H_{13}O_3N = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthol mit 4-Nitro-benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (LYMAN, REID, *Am. Soc.* **42**, 615, 619). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106,5°.

α-Naphthyl-β-naphthyl-äther, α.β-Dinaphthyläther $C_{20}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7$ (H 642). Einw. von Natrium bei erhöhter Temperatur: SCHORIGIN, *B.* **57**, 1628.

Di-β-naphthyläther, β.β-Dinaphthyläther $C_{20}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7$ (H 642; E I 313). *B.* In geringer Menge beim Hinzufügen von β-Brom-naphthalin und Kupferpulver zu einer Schmelze von wasserfreiem β-Naphthol und Kaliumhydroxyd bei 200° und weiteren Erwärmen auf ca. 280° (LOEVENICH, LOESER, *B.* **60**, 323). Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Wolframtrioxyd zunächst auf 270°, dann auf 300° oder mit Vanadiumpentoxyd unter Luftausschluß auf 300—340° (CLEMO, SPENCE, *Soc.* **1928**, 2812, 2815). Entsteht bei der Destillation von β-Naphthol in Gegenwart von Natriumdisulfat bei 200—210°; wird daher auch bei der Destillation von technischem β-Naphthol erhalten (RODIONOW, MANZOW, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 510 T; *C.* **1924** I, 1665). — F: 105° (L., L.; CL., SP.). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel in Gegenwart von Jod auf 280° oder beim Behandeln mit Schwefeldichlorid und Aluminiumchlorid geringe Mengen Naphthoxthin (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2682) (CHILD, SMILES, *Soc.* **1926**, 957).

[β-Oxy-äthyl]-β-naphthyl-äther, Äthylenglykol-mono-β-naphthyläther $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (E I 313). *B.* Bei der Einw. von Äthylenchlorhydrin auf β-Naphtholnatrium in siedendem absolutem Alkohol (RINDFUSZ, GINNINGS, HARNACK, *Am. Soc.* **42**, 164) oder auf β-Naphthol in wäßr. Natronlauge (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 3416). — Krystalle (aus Benzol oder aus Benzol + Petroläther). F: 75—76° (K., RICH.), 76—77° (RIND., G., H.). — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in trocknem Benzol 4.5-Benzo-cumaran (Syst. Nr. 2369) (RIND., G., H.).

β.β'-Di-β-naphthoxy-diäthyläther $C_{24}H_{22}O_3 = (C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2O$. *B.* Beim Kochen von β.β'-Dichlor-diäthyläther mit überschüssigem Natrium-β-naphtholat in Alkohol (CRETCHER, KOCH, PITTENGER, *Am. Soc.* **47**, 1174). — F: 122°.

Schwefelsäure-mono-[β-(β-naphthoxy)-äthylester] $C_{12}H_{12}O_5S = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von Schwefelsäure (D: 1,84) auf Äthylenglykol-mono-β-naphthyläther bei 70° (I. G. Farbenind., D.R.P. 443340; *C.* **1928** I, 3113; *Frdl.* **15**, 1808). — **Natriumsalz.** Blättchen.

β.β'-Di-β-naphthoxy-diäthylsulfid $C_{24}H_{22}O_2S = (C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus β.β'-Dichlor-diäthylsulfid und β-Naphthol beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **42**, 1216, 1219). — Krystalle (aus Alkohol). F: 129° (korr.). Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

β.β'-Di-β-naphthoxy-diäthylsulfon $C_{24}H_{22}O_4S = (C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von β.β'-Dichlor-diäthylsulfon und β-Naphthol mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **42**, 1219). — Tafeln (aus Alkohol). F: 151° (korr.). Löslich in heißem Alkohol.

[β-(β-Naphthoxy)-äthyl]-[α-chlor-vinyl]-sulfid $C_{14}H_{13}OClS = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CCl{:}CH_2$. *B.* Aus [β-Chlor-äthyl]-[α-chlor-vinyl]-sulfid und Natrium-β-naphtholat in siedendem Alkohol (LAWSON, DAWSON, *Am. Soc.* **49**, 3124). — Krystalle. F: 56—57° (korr.).

[γ-Oxy-propyl]-β-naphthyl-äther, Trimethylenglykol-mono-β-naphthyläther $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Trimethylenchlorhydrin auf β-Naphtholnatrium in siedendem absolutem Alkohol (RINDFUSZ, GINNINGS, HARNACK, *Am. Soc.* **42**, 164) oder auf β-Naphthol in wäßr. Natronlauge (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 3417). — Krystalle (aus Benzol oder aus Benzol + Petroläther). F: 98,7—99,4° (K., R.), 99—99,5° (R., G., H.). — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Toluol 5.6-Benzo-chroman (Syst. Nr. 2369) (R., G., H.).

[β-(β-Naphthoxy)-äthyl]-[β-(β-naphthoxy)-vinyl]-sulfid $C_{24}H_{20}O_2S = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH{:}CH \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus [β-Chlor-äthyl]-[β-chlor-vinyl]-sulfid und Natrium-β-naphtholat in siedendem Alkohol (LAWSON, DAWSON, *Am. Soc.* **49**, 3124). — Plättchen (aus Alkohol). F: 129,5° (korr.).

Acetaldehyd-di-β-naphthylacetal $C_{22}H_{18}O_2 = (C_{10}H_7 \cdot O)_2CH \cdot CH_3$ (H 643). *B.* Als Hauptprodukt beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von β-Naphthol in Alkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Quecksilber(II)-sulfat (WENZKE, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **46**, 178). — Verwendung zur Herstellung von Kunstharz: I. G. Farbenind., D.R.P. 444109; *C.* **1927** II, 750; *Frdl.* **15**, 1177.

Essigsäure-β-naphthylester, β-Naphthylacetat $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 644; E I 313). *B.* Aus β-Naphthol bei der Einw. von Acetylbromid in Äther bei 25°

(BASSETT, TAYLOR, *Soc.* **1929**, 1571). — Liefert mit der berechneten Menge Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol bei mittlerer Temperatur 2-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(1) (DZIEWOŃSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 527; *C.* **1928** II, 45). Gibt beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad, Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs und Erhitzen auf 120° 1-Acetyl-naphthol-(2) (FRIES, *B.* **54**, 711; F., EHLERS, *B.* **56**, 1305; vgl. a. NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 1895).

Acetimino-β-naphthyl-äther $C_{12}H_{11}ON = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C(:NH) \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von β-Naphthol und Acetonitril in wenig absol. Äther unter Eis-Kühlung (HOUBEN, *B.* **59**, 2886). — $C_{12}H_{11}ON + HCl$. Krystalle (aus Eisessig + absol. Äther). Zersetzt sich langsam bei 200°.

Chloressigsäure-β-naphthylester, β-Naphthylchloracetat $C_{12}H_9O_2Cl = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von β-Naphthol auf Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther unter anfänglichem Erhitzen (CROMPTON, VANDERSTICHELE, *Soc.* **117**, 692) oder auf siedendes Chloracetylchlorid (FRIES, FRELLSTEDT, *B.* **54**, 717). Aus dem Hydrochlorid des Chloracetimino-β-naphthyl-äthers beim Erwärmen mit Eisessig (HOUBEN, *B.* **59**, 2886). — Blättchen oder Nadeln (aus Benzol + Petroläther oder aus Eisessig). F: 95° (C., V.), 96° (FRIES, FRELL.), 97° (H.). Leicht löslich in heißem Alkohol (C., V.), löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol (FRIES, FRELL.; H.) und in Eisessig und Benzin (FRIES, FRELL.), unlöslich in Petroläther, Wasser und kalter verdünnter Natronlauge (H.). — Wird beim Kochen mit Natronlauge verseift (H.). Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf 100°, Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs und Erhitzen auf 120° in ca. 20%iger Ausbeute 4.5-Benzo-cumaranon-(3) (Syst. Nr. 2388) (FRIES, FRELL.).

Chloracetimino-β-naphthyläther $C_{12}H_{10}ONCl = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C(:NH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von β-Naphthol und Chloracetonitril in wenig absol. Äther unter Eiskühlung (HOUBEN, *B.* **59**, 2886). — $C_{12}H_{10}ONCl + HCl$. Gelbe Krystalle. Löslich in heißem Eisessig unter Bildung von Chloressigsäure-β-naphthylester. Wird beim Kochen mit Wasser unter Bildung von β-Naphthol, Chloressigsäure und Salmiak zersetzt.

Dichloressigsäure-β-naphthylester, β-Naphthyl-dichloracetat $C_{12}H_8O_2Cl_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther bei gewöhnlicher Temperatur und Erwärmen oder Stehenlassen des Reaktionsprodukts mit β-Naphthol (CROMPTON, TRIFFITT, *Soc.* **119**, 1875). — F: 92—93°. Gibt mit β-Naphthyl-chlorbromacetat keine Schmelzpunktsdepression.

Trichloressigsäure-β-naphthylester, β-Naphthyltrichloracetat $C_{12}H_7O_2Cl_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Trichloracetimino-β-naphthyl-äthers mit kaltem Wasser (HOUBEN, W. FISCHER, *B.* **60**, 1777). — Krystalle. F: 86—87°. Löslich in Petroläther.

Trichloracetimino-β-naphthyläther $C_{12}H_8ONCl_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C(:NH) \cdot CCl_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Sättigen einer Lösung von β-Naphthol und Trichloracetonitril in absol. Äther mit Chlorwasserstoff (HOUBEN, FISCHER, *B.* **60**, 1776). — $C_{12}H_8ONCl_3 + HCl$.

Chlorbromessigsäure-β-naphthylester, β-Naphthyl-chlorbromacetat $C_{12}H_8O_2ClBr = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CHClBr$. *B.* Beim Erwärmen oder Aufbewahren eines Gemisches von Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther und Brom mit β-Naphthol (CROMPTON, TRIFFITT, *Soc.* **119**, 1875). Beim Erhitzen von Äthyl-[α.β-dichlor-β-brom-vinyl]-äther mit β-Naphthol (SMITH, *Soc.* **1927**, 1101). — F: 92—93°. Gibt mit β-Naphthyl-dichloracetat keine Schmelzpunktsdepression (C., T.).

Oxalsäure-di-β-naphthylester, Di-β-naphthyloxalat $C_{22}H_{14}O_4 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7$ (H 644; E I 313). *B.* Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf die Verbindung von 2 Mol β-Naphthol mit 1 Mol Oxalsäure (S. 597) in Pyridin unter Kühlung (FEIGL, KOBILIANSKY, *B.* **58**, 1487). — Krystalle. F: 189°.

Malonsäure-di-β-naphthylester, Di-β-naphthylmalonat $C_{23}H_{16}O_4 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthol und Malonylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff (GIUA, *R. A. L.* [6] **2**, 345). — Blättchen (aus Eisessig). F: 146—147°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Unlöslich in kalten Alkalilaugen. Wird durch heiße alkoholische Kalilauge verseift. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

Thiokohlensäure-O-äthylester-O-β-naphthylester $C_{13}H_{12}O_2S = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Chlorthioameisensäure-O-β-naphthylester mit Alkohol (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 614). — Nadeln (aus Alkohol). F: 67°.

Thiokohlensäure-O.O-di-β-naphthylester $C_{21}H_{14}O_2S = (C_{10}H_7 \cdot O)_2CS$. *B.* Aus 2 Mol β-Naphthol und 1 Mol Thiophosgen in wäßr. Natronlauge (AUTENRIETH, HEFNER, *B.* **58**, 2154). — Blättchen (aus Benzol oder Aceton). F: 212°.

Chlorthioameisensäure-O-β-naphthylester $C_{11}H_7OSCl = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CSCl$. *B.* Aus β-Naphthol-natrium und 1 Mol Thiophosgen in Chloroform auf dem Wasserbad (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 614). — Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 76—77°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

β-Naphthoxyessigsäure, O-β-Naphthyl-glykolsäure $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 645). Krystalle (aus Benzol). F: 155° (FRIES, *B.* **54**, 714). — Liefert mit der berechneten Menge Jod in siedendem Chloroform in Gegenwart von etwas Jodsäure [1-Jod-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure (MAMELI, GAMBETTA, RIMINI, *G.* **50** I, 183). Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in trocknem Benzol und Behandlung des entstandenen Chlorids mit Aluminiumchlorid 4.5-Benzo-cumaranon-(3) (Syst. Nr. 2388) (FRIES, EHLERS, *B.* **56**, 1307; FR., *A.* **442**, 276).

α-[β-Naphthoxy]-propionsäure, O-β-Naphthyl-milchsäure $C_{13}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-[β-Naphthoxy]-propionsäure*** $C_{13}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. α-[β-Naphthoxy]-propionsäure durch Spaltung mit Cinchonin in wäßr. Alkohol; das Cinchoninsalz bleibt als leichter löslicher Anteil in der Mutterlauge (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1617). — $[\alpha]_D^{20}$: +93,3° (absol. Alkohol, c = 0,5). — Gibt bei der Nitrierung linksdrehende α-[1-Nitro-naphthyl-(2)-oxy]-propionsäure. — Verbindung mit linksdrehendem Methyl-[dimethylaminomethyl]-äthylcarbinol $C_{20}H_{29}O_4N = C_{13}H_{12}O_3 + (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$. Krystalle (aus Essigester). F: 125—126°. $[\alpha]_D^{20}$: +57,7° (FOURNEAU, RIBAS, *An. Soc. españ.* **25**, 406; *C.* **1928** I, 1175).

Äthylester $C_{15}H_{16}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 43—44° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1618). $[\alpha]_D^{20}$: —46,7° (absol. Alkohol; c = 0,5).

Amid $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1618). $[\alpha]_D^{20}$: —46,7° (Aceton; c = 0,5). Löslich in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther und Petroläther.

b) ***Linksdrehende α-[β-Naphthoxy]-propionsäure*** $C_{13}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. α-[β-Naphthoxy]-propionsäure durch Spaltung mit Cinchonin in wäßr. Alkohol; das Cinchoninsalz scheidet sich zuerst aus (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1616). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117°. $[\alpha]_D^{20}$: —93,3° (absol. Alkohol; c = 0,5). Löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,49) in essigsaurer Lösung bei ca. +2° erhält man rechtsdrehende α-[1-Nitro-naphthyl-(2)-oxy]-propionsäure. Verbindung mit rechtsdrehendem Methyl-dimethylaminomethyl-äthylcarbinol $C_{20}H_{29}O_4N = C_{13}H_{12}O_3 + (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol linksdrehender α-[β-Naphthoxy]-propionsäure und 1 Mol inakt. Methyl-dimethylamino-methyl-äthyl-carbinol in Essigester (FOURNEAU, RIBAS, *An. Soc. españ.* **25**, 406; *C.* **1928** I, 1175). Nadeln (aus Essigester). F: 125—126°. $[\alpha]_D^{20}$: —57,3°.

Äthylester $C_{15}H_{16}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbliche Nadeln. F: 43—44° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1618). $[\alpha]_D^{20}$: +46,7° (absol. Alkohol; c = 0,5).

Chlorid $C_{13}H_{11}O_2Cl = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. $[\alpha]_D^{20}$: +45,3° (Benzol: c = 2,5) (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1618).

Amid $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1619). $[\alpha]_D^{20}$: +46,7° (Aceton; c = 0,5).

c) ***Inaktive α-[β-Naphthoxy]-propionsäure*** $C_{13}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 646). F: 108° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1605). — Gibt beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,49) in essigsaurer Lösung bei ca. 2° inakt. α-[1-Nitro-naphthyl-(2)-oxy]-propionsäure (F., B., *Bl.* [4] **37**, 1611). Läßt sich mit Hilfe von Cinchonin in die opt.-akt. Komponenten spalten (F., B., *Bl.* [4] **37**, 1616).

Äthylester $C_{15}H_{16}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 646). F: ca. 52° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1605).

Amid $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1605). Löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther.

[β-Dimethylamino-äthyl]-β-naphthyl-äther, 2-β-Naphthoxy-1-dimethylamino-äthan $C_{14}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus [β-Chlor-äthyl]-β-naphthyl-äther und alkoh. Dimethylamin-Lösung im Rohr bei 120—140° (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 646). — Krystalle. F: ca. 16—17°. Kp_{17}: 200°. — $C_{14}H_{17}ON + HCl$. Krystalle. F: 185°. Wirkt lokalanästhesierend.

β.β'-Di-β-naphthoxy-diäthylamin $C_{24}H_{23}O_2N = (C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von [β-Chlor-äthyl]-β-naphthyl-äther mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 140° (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 646). — Prismen (aus Petroläther). F: 103—104°.

γ-Diäthylamino-propylenglykol-α-[β-naphthyläther], β-[β-Naphthoxy]-β'-diäthylamino-isopropylalkohol $C_{17}H_{23}O_2N = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Glycid-β-naphthyläther und Diäthylamin in Benzol bei 130° (FOURNEAU, TRÉFOUËL, *Bl.* [4] **43**, 458). — Krystalle. $Kp_{0,6}$: 190°. — $C_{17}H_{23}O_2N + HCl$. F: 162°.

Schwefelsäure-mono-β-naphthylester, Mono-β-naphthylsulfat, β-Naphthylschwefelsäure $C_{10}H_8O_4S = C_{10}H_7 \cdot O \cdot SO_3H$ (H 647). *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Erhitzen von 1 Mol β-Naphthol mit 2,5 Mol Kaliumpyrosulfat in 3 Mol Dimethyl- oder Diäthylanilin (BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* **1926**, 687). — Verhalten bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung: B., L., *Soc.* **1926**, 689. Das Kaliumsalz ist beständig gegen siedende Alkalilauge und gegen siedende Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (B., L.). Wird durch heiße verdünnte Mineralsäuren leicht hydrolysiert (NOGUCHI, *Bio. Z.* **144**, 139; B., L.), durch Brom in wäßr. Lösung rasch zersetzt (B., L.). Wird beim Behandeln mit einem Enzymextrakt aus Aspergillus oryzae („Takadiastase") in β-Naphthol und Schwefelsäure gespalten (N.). — $KC_{10}H_7O_4S$. Blättchen (aus Wasser). Unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (N.); löst sich bei 17° in 70 Tln. Wasser (B., L.).

Phosphorsäure-phenylester-di-β-naphthylester, Phenyl-di-β-naphthyl-phosphat $C_{26}H_{19}O_4P = (C_{10}H_7 \cdot O)_2PO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenol, β-Naphthol und Phosphoroxychlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in o-Dichlor-benzol bei 65—140° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 367954; *C.* **1923** II, 915; *Frdl.* **14**, 695). — Sirup. Erstarrt in der Kälte allmählich. Siedet bei 9 mm Druck unter Zersetzung oberhalb 300°.

Phosphorsäure-tri-β-naphthylester, Tri-β-naphthyl-phosphat $C_{30}H_{21}O_4P = (C_{10}H_7 \cdot O)_3PO$ (H 647). *B.* Aus β-Naphthol und Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Chlorbenzol bei 70—110° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 367954; *C.* **1923** II, 915; *Frdl.* **14**, 695). — F: 110—111°.

Substitutionsprodukte des β-Naphthols.

1-Chlor-2-oxy-naphthalin, 1-Chlor-naphthol-(2) $C_{10}H_7OCl$, s. nebenstehende Formel (H 648; E I 315). *B.* Neben Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-selenid (Syst. Nr. 562) beim Behandeln von 3 Mol β-Naphthol mit 1 Mol Selenoxychlorid $SeOCl_2$ in Chloroform (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3269). — F: 70° (M., B.). — Wird durch Zinn und Salzsäure in Alkohol und durch Kaliumstannit-Lösung nicht angegriffen, von Jodwasserstoffsäure in Eisessig dagegen zu β-Naphthol reduziert (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 380). Beim Leiten von Chlor in eine Lösung von 1-Chlor-naphthol-(2) in Eisessig bei Zimmertemperatur im Sonnenlicht entsteht 1.6-Dichlor-naphthol-(2) (RUGGLI, Mitarb., *Helv.* **12**, 1051). Verhalten beim Kuppeln mit diazotiertem p-Nitranilin: POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **50**, 317. — Verbindung mit 1.3-Dinitro-benzol $C_{10}H_7OCl + C_6H_4O_4N_2$. Orangefarben. F: 90° (HERTEL, *A.* **451**, 197).

Cl
·OH

Methyläther, 1-Chlor-2-methoxy-naphthalin $C_{11}H_9OCl = C_{10}H_6Cl \cdot O \cdot CH_3$ (H 648). *B.* Aus 1-Chlor-naphthol-(2) und Dimethylsulfat in Kalilauge (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 379). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 70—71°. Riecht nerolinartig.

3-Chlor-2-oxy-naphthalin, 3-Chlor-naphthol-(2) $C_{10}H_7OCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 1.3-Dichlor-naphthol-(2) mit Zink in Gegenwart von wenig Kupfer oder neben 3.4-Dichlor-naphthol-(2) beim Kochen von 1.3.4-Trichlor-naphthol-(2) mit Zink und wenig Kupfer in Wasser (I. G. Farbenind., D.R.P. 431165; *C.* **1926** II, 1196; *Frdl.* **15**, 305). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 3-Chlor-naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) mit 45—50%iger Schwefelsäure (MARSCHALK, *Bl.* [4] **45**, 661). Durch Erhitzen von 3-Chlor-naphthalin-diazooxyd-(1.2) (Syst. Nr. 2199) mit Natriumstannit-Lösung auf 90° (M., *Bl.* [4] **43**, 1366). — Charakteristisch riechende Blättchen oder Nadeln (aus Benzin). F: 93° (I. G. Farbenind.), 90° (M.). Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (M., *Bl.* [4] **43**, 1366). Löslich in Natriumcarbonat-Lösung bei gelindem Erwärmen (I. G. Farbenind.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (M., *Bl.* [4] **43**, 1366). — Kann unzersetzt destilliert werden (M., *Bl.* [4] **43**, 1366). Beim Erhitzen mit wäßr. Kaliumsulfit-Lösung im Autoklaven auf 120° erhält man Naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (M., *Bl.* [4] **45**, 658). Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in verd. Natronlauge und Zufügen von Schwefelsäure unter Kühlung 3-Chlor-1-nitroso-naphthol-(2) (Syst. Nr. 674) (M., *Bl.* [4] **45**, 658).

·OH
·Cl

6-Chlor-2-oxy-naphthalin, 6-Chlor-naphthol-(2) $C_{10}H_7OCl$, s. nebenstehende Formel (H 649). *B.* Beim Kochen von 1.6-Dichlor-naphthol-(2)

Cl·
·OH

mit Eisen(II)-sulfat und Natronlauge (I. G. Farbenind., D.R.P. 431165; *C.* **1926** II, 1196; *Frdl.* **15**, 305). Beim Erwärmen von 6-Chlor-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) mit 3%igem Natriumamalgam in wäßr. Salzsäure auf 40—55° (Ruggli, Mitarb., *Helv.* **12**, 1048). — F: 115° (I. G. Farbenind.; Ruggli, Mitarb.).

8-Chlor-2-oxy-naphthalin, 8-Chlor-naphthol-(2) $C_{10}H_7OCl$, s. nebenstehende Formel (H 649). *B.* Entsteht vielleicht neben anderen Produkten bei der Einw. von Chlor auf *β*-Naphthol in Sodalösung (Tischtschenko, Ж. **60**, 161; *C.* **1928** II, 767). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 101°. Kp_9: 200—205°.

1.3-Dichlor-2-oxy-naphthalin, 1.3-Dichlor-naphthol-(2) $C_{10}H_6OCl_2$, s. nebenstehende Formel (H 649). Liefert beim Erhitzen mit verd. Kaliumsulfit-Lösung auf 120° 3-Chlor-naphthol-(2)-sulfonsäure-(1), beim Erhitzen mit 10%iger Kaliumsulfit-Lösung im Autoklaven auf 170° Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) und wenig *β*-Naphthol (Marschalk, *Bl.* [4] **45**, 661). Gibt beim Kochen mit Zink und wenig Kupfer in Alkohol 3-Chlor-naphthol-(2) (I. G. Farbenind., D.R.P. 431165; *C.* **1926** II, 1196; *Frdl.* **15**, 305).

1.6-Dichlor-2-oxy-naphthalin, 1.6-Dichlor-naphthol-(2) $C_{10}H_6OCl_2$, Formel I. *B.* Beim Leiten von Chlor in eine Lösung von 1-Chlor-naphthol-(2) in Eisessig bei Zimmertemperatur im Sonnenlicht (Ruggli, Mitarb., *Helv.* **12**, 1051). — Nadeln (aus Ligroin). F: 119,5°.

4.8-Dichlor-2-oxy-naphthalin, 4.8-Dichlor-naphthol-(2) $C_{10}H_6OCl_2$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 4.8-Dichlor-naphthalin-diazoniumsulfat-(2) mit verd. Schwefelsäure (Friedländer, Karamessinis, Schenk, *B.* **55**, 48). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158° bis 159°. — Die durch Umsetzung mit Diazoverbindungen erhältlichen Azofarbstoffe sind gelblicher und schwerer löslich als die des *β*-Naphthols.

I. II. III. IV. V.

Methyläther, 4.8-Dichlor-2-methoxy-naphthalin $C_{11}H_8OCl_2$, Formel III. Fast geruchlose Nadeln. F: 93° (Friedländer, Karamessinis, Schenk, *B.* **55**, 49).

3.4-Dichlor-2-oxy-naphthalin, 3.4-Dichlor-naphthol-(2) $C_{10}H_6OCl_2$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 1.3.4-Trichlor-naphthol-(2) mit Zink und wenig Kupfer in Wasser oder besser mit wäßr. Eisen(II)-sulfat-Lösung und der berechneten Menge Natriumhydroxyd (I. G. Farbenind., D.R.P. 431165; *C.* **1926** II, 1196; *Frdl.* **15**, 305). Durch Reduktion von 3.4-Dichlor-1-nitroso-naphthol-(2) mit $Na_2S_2O_4$, Diazotieren des erhaltenen Amins mit Natriumnitrit und Kupfersulfat in Wasser und nachfolgendes Erhitzen mit Natriumstannit-Lösung (Marschalk, *Bl.* [4] **43**, 1367). — Nadeln (aus Benzin). F: 108° (I. G. Farbenind.; M.). Leicht löslich in kalter Sodalösung (I. G. Farbenind.). — Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure 3.4-Dichlor-1-nitroso-naphthol-(2) (M.).

1.3.4-Trichlor-2-oxy-naphthalin, 1.3.4-Trichlor-naphthol-(2) $C_{10}H_5OCl_3$, Formel V (H 650). Gibt beim Kochen mit Zink und wenig Kupfer in Wasser 3-Chlor-naphthol-(2) und 3.4-Dichlor-naphthol-(2), beim Kochen mit Eisen(II)-sulfat und Natronlauge nur 3.4-Dichlor-naphthol-(2) (I. G. Farbenind., D.R.P. 431165; *C.* **1926** II 1196; *Frdl.* **15**, 305).

1-Brom-2-oxy-naphthalin, 1-Brom-naphthol-(2) $C_{10}H_7OBr$, s. nebenstehende Formel (H 650; E I 315). *B.* Bei der Einw. von Brom auf *β*-Naphthol in Sodalösung (Tischtschenko, Ж. **60**, 158; *C*, **1928** II, 767) oder auf das Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) in Wasser (Dziewoński, Loewenhof, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 527; *C.* **1928** II, 45). — F: 84° (Dz., L.; T.), 82° (Fries, *B.* **54**, 713). — Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung bei Gegenwart von Natriumacetat 1.1-Dibrom-2-oxo-1.2-dihydro-naphthalin (Fries, Engel, *A.* **439**, 237), beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) in Chloroform unter Kühlung 1-Brom-1-nitro-2-oxo-1.2-dihydro-naphthalin (Brom-naphthochinitrol; Syst. Nr. 646) (Fries, *A.* **389** [1912], 315). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol erhält man *β*-Naphthol und 2-Äthoxy-naphthalin, bei der Reduktion mit Kaliumstannit-Lösung nur *β*-Naphthol (Franzen, Stäuble, *J. pr.* [2] **103**, 367). Geschwindigkeit der Halogenabspaltung durch Zinn(II)-chlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure bei 70°: Sampey, *Am. Soc.* **49**, 2851, 2854, 2858. Wird durch Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei 77° in kurzer

Zeit fast vollständig reduziert (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* **1927**, 3105). Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 25°: SH., R. Gibt mit Na_2SO_3 in wäßrig-alkoholischer Lösung β-Naphthol (WAHL, LANTZ, *Bl.* [4] **33**, 98). Verhalten beim Kuppeln mit diazotiertem p-Nitranilin: POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **50**, 316. — $NaC_{10}H_6OBr$. Nadeln (DZIEWOŃSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 527; *C.* **1928** II, 45).

*E I 315, Z. 15—16 v. o. statt „den 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methyl-phenyläther des 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methyl-chinols" lies „Tetrachlor-*p*-methylenchinon (E I 7, 146)".*

1-Brom-2-methoxy-naphthalin, 1-Brom-naphthol-(2)-methyläther $C_{11}H_9OBr = C_{10}H_6Br\cdot O\cdot CH_3$ (H 650). *B.* Aus 1-Brom-naphthol-(2) und Dimethylsulfat in Kalilauge (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 368). — Tafeln (aus Äther). F: 85°. Riecht ähnlich wie 2-Methoxy-naphthalin, aber etwas schwächer. — Geschwindigkeit der Halogenabspaltung durch Zinn(II)-chlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 70°: SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 2851.

1-Brom-2-äthoxy-naphthalin, 1-Brom-naphthol-(2)-äthyläther $C_{12}H_{11}OBr = C_{10}H_6Br\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 651). *B.* Beim Behandeln von 2-Äthoxy-1-acetoxymercuri-naphthalin mit Brom (KRYŃSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 79; *C.* **1928** II, 2143).

3-Brom-2-oxy-naphthalin, 3-Brom-naphthol-(2) $C_{10}H_7OBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 3-Brom-2-methoxy-naphthalin mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,44) (CLEMO, SPENCE, *Soc.* **1928**, 2819). Durch Erhitzen von 3-Brom-naphthalin-diazooxyd-(1.2) (Syst. Nr. 2199) mit Natriumstannit-Lösung auf 75—80° (MARSCHALK, *Bl.* [4] **43**, 1363). — Charakteristisch riechende Nadeln (aus Ligroin). F: 84—85° (M.). Ist in kleinen Mengen unzersetzt destillierbar (M.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in heißem Wasser (M.).

3-Brom-2-methoxy-naphthalin, 3-Brom-naphthol-(2)-methyläther $C_{11}H_9OBr = C_{10}H_6Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-naphthol-(2)-methyläther beim Diazotieren und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Kupfer(I)-bromid (CLEMO, SPENCE, *Soc.* **1928**, 2818). — Platten (aus Ligroin). F: 76°.

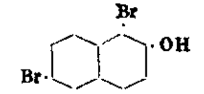
5-Brom-2-oxy-naphthalin, 5-Brom-naphthol-(2) $C_{10}H_7OBr$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. VESELÝ, JAKEŠ, *Bl.* [4] **33**, 952. — *B.* In schlechter Ausbeute durch Verkochen von diazotiertem 5-Brom-2-amino-naphthalin (v. BRAUN, HAHN, SEEMANN, *B.* **55**, 1699). — Nadeln (aus Wasser). F: 105° (v. B., H., S.). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine gelbrote Färbung (v. B., H., S.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 3-Brom-phthalsäure (v. B., H., S.).

6-Brom-2-oxy-naphthalin, 6-Brom-naphthol-(2) $C_{10}H_7OBr$, s. nebenstehende Formel (H 651). *B.* Aus 1.6-Dibrom-naphthol-(2) beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 369), auch bei gleichzeitigem Zusatz von etwas Kupfersulfat-Lösung (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* **58**, 2840), sowie beim Kochen mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Alkohol (FRA., STÄUBLE; SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 2851), besser in Eisessig (LESSER, GAD, *B.* **56**, 971 Anm. 26). Aus 3.6-Dibrom-naphthol-(2) (JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 253; *C.* **1929** II, 573), 4.6-Dibrom-naphthol-(2), 1.4.6-Tribrom-naphthol-(2) oder 1.3.4.6-Tetrabrom-naphthol-(2) (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 373, 375, 378) beim Behandeln mit Natriumamalgam in Alkohol. — *Darst.* Man behandelt β-Naphthol mit Brom in Eisessig zuletzt bei Siedetemperatur, verdünnt mit Wasser und kocht das Reaktionsgemisch mit Zinn; Ausbeute: 96—100% (KOELSCH, *Org. Synth.* **20** [1940], 18). — Nadeln (aus Benzol). F: 129—130° (FRA., ST., *J. pr.* [2] **103**, 379), 126—127° (J.). — Läßt sich durch Zinn und Salzsäure in Alkohol nicht reduzieren (FRA., ST.). Liefert bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid 2.6-Dichlor-naphthalin (FRA., ST.). Gibt mit Schwefeldichlorid in Schwefelkohlenstoff Bis-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und andere nicht näher beschriebene Produkte (LESSER, GAD, *B.* **56**, 971).

Methyläther, 6-Brom-2-methoxy-naphthalin $C_{11}H_9OBr = C_{10}H_6Br\cdot O\cdot CH_3$ (H 651). *B.* Aus 6-Brom-naphthol-(2) und Dimethylsulfat in Kalilauge (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 369; FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* **58**, 2840). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (FRA., ST.). Riecht wie 2-Methoxy-naphthalin (FRA., ST.).

7-Brom-2-oxy-naphthalin, 7-Brom-naphthol-(2) $C_{10}H_7OBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.7-Dibrom-naphthol-(2) durch Reduktion mit Natriumamalgam (JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 253; *C.* **1929** II, 573). Aus 7-Hydrazino-naphthol-(2) beim Kochen mit verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Kupfer(II)-bromid (J.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 132—133°.

1.6-Dibrom-2-oxy-naphthalin, 1.6-Dibrom-naphthol-(2) $C_{10}H_6OBr_2$, s. nebenstehende Formel (H 652; E I 315). *B.* Zur Bildung aus β-Naphthol und Brom in Eisessig vgl. noch FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 368; STEPHENS, *Am. Soc.* **43**, 1952; SAMPEY, *Am. Soc.*



49, 2852. Aus 1.1-Dibrom-2-oxo-1.2-dihydro-naphthalin beim Behandeln mit Chlorwasserstoff, schneller mit Bromwasserstoff in Eisessig (FRIES, ENGEL, *A.* **439**, 237). — F: 106° (STE.; FRA., STÄU.; FRIES, E.). — Liefert beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol (FRA., STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 369), auch bei gleichzeitigem Zusatz von etwas Kupfersulfat-Lösung (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* **48**, 2840) sowie beim Kochen mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Alkohol (FRA., STÄUBLE; SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 2851), besser in Eisessig (LESSER, GAD, *B.* **56**, 971 Anm. 26) 6-Brom-naphthol-(2). Geschwindigkeit der Halogenabspaltung durch Zinn(II)-chlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 70°: SA., *Am. Soc.* **49**, 2851, 2854, 2856. Beim Behandeln mit Brom in Eisessig unter Kühlung bei Gegenwart von Natriumacetat erhält man 1.1.6-Tribrom-2-oxo-1.2-dihydro-naphthalin (FRIES, ENGEL, *A.* **439**, 238). Ist beständig gegen siedende alkoholische Kalilauge (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 390). Verhalten bei der Kupplung mit diazotiertem p-Nitro-anilin: POLLAK, GEBAUR-FÜLNEGG, *M.* **50**, 317.

1.6-Dibrom-2-methoxy-naphthalin, 1.6-Dibrom-naphthol-(2)-methyläther $C_{11}H_8OBr_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot O\cdot CH_3$ (H 652; E I 315). *B.* Aus 1.6-Dibrom-naphthol-(2) und Dimethylsulfat in Kalilauge (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 369). — Blättchen (aus Äther). F: 102°.

3.6-Dibrom-2-oxy-naphthalin, 3.6-Dibrom-naphthol-(2) $C_{10}H_6OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3.7-Dibrom-naphthol-(2) aus 1.3-Dibrom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2) oder dessen Acetat bei der Einw. von etwas mehr als 2 Mol Brom auf dem Wasserbad und nachfolgendem Erhitzen auf 180—185° bzw. 200—210° (JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 250, 255; *C.* **1929** II, 573). Beim Kochen von 1.3.6-Tribrom-naphthol-(2) mit Zinn und Zinn(II)-chlorid in alkoh. Salzsäure (J., *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 256). Aus 3.6-Dibrom-naphthylamin-(2) durch Diazotieren und Verkochen (J., *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 254). — Nadeln (aus Petroläther). F: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 6-Brom-naphthol-(2). Wird beim Erwärmen mit Zinn und alkoh. Salzsäure nicht verändert. Gibt beim Behandeln mit Brom in Eisessig 1.3.6-Tribrom-naphthol-(2).

3.7-Dibrom-2-oxy-naphthalin, 3.7-Dibrom-naphthol-(2) $C_{10}H_6OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3.6-Dibrom-naphthol-(2) aus 1.3-Dibrom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2) oder dessen Acetat bei der Einw. von etwas mehr als 2 Mol Brom auf dem Wasserbad und nachfolgendem Erhitzen auf 180—185° bzw. 200—210° (JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 250, 255; *C.* **1929** II, 573). — Plättchen (aus Alkohol). F: 185—186°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 7-Brom-naphthol-(2).

4.6-Dibrom-2-oxy-naphthalin, 4.6-Dibrom-naphthol-(2) $C_{10}H_6OBr_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 248; FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *A.* **484** [1930], 249, 274. — *B.* Bei der Reduktion von 1.4.6-Tribrom-naphthol-(2) mit Zinn oder Zinn(II)-chorid und konz. Salzsäure in Alkohol (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 372) oder mit Jodwasserstoffsäure bei 100° (TILDEN, ARMSTRONG, *Rep. brit. Assoc. Advanc. Sci.* **1901**, 152). — Nadeln (aus Benzol). F: 134—135° (F., ST.), 137,5° (T., A.). — Liefert bei der Nitrierung mit salpetrigsäurefreier Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig bei Zimmertemperatur 4.6-Dibrom-1-nitro-naphthol-(2) (F., ST.). Wird durch Natriumamalgam in Alkohol zu 6-Brom-naphthol-(2) reduziert, in alkoholisch-essigsaurer Lösung nicht verändert (F., ST.).

Methyläther, 4.6-Dibrom-2-methoxy-naphthalin $C_{11}H_8OBr_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-naphthol-(2) und Dimethylsulfat in Kalilauge (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 375). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103°.

Äthyläther, 4.6-Dibrom-2-äthoxy-naphthalin $C_{12}H_{10}OBr_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4.6-Dibrom-naphthol-(2) mit alkoh. Schwefelsäure auf 100° (TILDEN, ARMSTRONG, *Rep. brit. Assoc. Advanc. Sci.* **1901**, 152). — F: 98°.

Acetat, 4.6-Dibrom-2-acetoxy-naphthalin $C_{12}H_8O_2Br_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-naphthol-(2) und Acetylchlorid auf dem Wasserbad (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 374). — Bräunliche Krystalle (aus Alkohol). F: 128° (FR., ST.), 127° (TILDEN, ARMSTRONG, *Rep. brit. Assoc. Advanc. Sci.* **1901**, 152).

1.3.6-Tribrom-2-oxy-naphthalin, 1.3.6-Tribrom-naphthol-(2) $C_{10}H_5OBr_3$, s. nebenstehende Formel (vgl. H 652). Die H 652 als 1.3.6-Tribrom-naphthol-(2) beschriebene Verbindung wurde von JAKEŠ (*Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 248) und von FRIES, SCHIMMELSCHMIDT (*A.* **484**,

[1930], 249, 274) als 1.4.6-Tribrom-naphthol-(2) erkannt. — *B.* 1.3.6-Tribrom-naphthol-(2) entsteht aus 5.7-Dibrom-tetralyl-(6)-acetat beim Bromieren mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbad, Erhitzen auf 185° und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender alkoholischer Kalilauge (JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 255; *C.* **1929** II, 573). Aus 3.6-Dibrom-naphthol-(2) beim Behandeln mit Brom in Eisessig (J.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (J.). Löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol (J.). — Gibt beim Reduzieren mit Zinn und Zinn(II)-chlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure in der Siedehitze 3.6-Dibrom-naphthol-(2) (J.). Wird beim Erwärmen mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff nicht verändert; in Eisessig-Lösung entsteht ein bei 136—152° schmelzendes Produkt (J.).

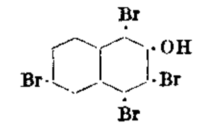
1.4.6-Tribrom-2-oxy-naphthalin, 1.4.6-Tribrom-naphthol-(2) $C_{10}H_5OBr_3$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der H 652 als 1.3.6-Tribrom-naphthol-(2) beschriebenen Verbindung zu (JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 248; FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *A.* **484** [1930], 249, 274). — Zur Bildung aus β-Naphthol und Brom in Eisessig vgl. FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 371. — Nadeln (aus Benzol). F: 157—158° (F., ST.). — Gibt beim Kochen mit Zinn oder Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Alkohol 4.6-Dibrom-naphthol-(2) (F., ST.). Beim Schütteln mit Natriumamalgam in Alkohol erhält man 6-Brom-naphthol-(2); wird von Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung nicht verändert (F., ST.). Liefert beim Behandeln mit 1 Tl. rauchender Salpetersäure (D: 1,52) in Chloroform unter Kühlung oder in Eisessig 1.4.6-Tribrom-1-nitro-2-oxo-1.2-dihydro-naphthalin (JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 256; *C.* **1929** II, 573; FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *A.* **484** [1930], 274). Zur Überführung in 4.6-Dibrom-naphthochinon-(1.2) vgl. noch F., SCH. Liefert mit Natriumnitrit in Eisessig 4.6-Dibrom-1-nitro-naphthol-(2) (FR., ST.).

Methyläther, 1.4.6-Tribrom-2-methoxy-naphthalin $C_{11}H_7OBr_3 = C_{10}H_4Br_3 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. die bei 1.4.6-Tribrom-naphthol-(2) zitierte Literatur. — *B.* Aus 1.4.6-Tribrom-naphthol-(2) und Dimethylsulfat in Kalilauge (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 371). Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 147°.

Acetat, 1.4.6-Tribrom-2-acetoxy-naphthalin $C_{12}H_7O_2Br_3 = C_{10}H_4Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. die bei 1.4.6-Tribrom-naphthol-(2) zitierte Literatur. — *B.* Aus 1.4.6-Tribrom-naphthol-(2) und Acetylchlorid in Benzol (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 371). — Nadeln (aus Benzol). F: 188°.

3.4.6-Tribrom-2-oxy-naphthalin, 3.4.6-Tribrom-naphthol-(2) $C_{10}H_5OBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.3.4.6-Tetrabrom-naphthol-(2) mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 378). — Nadeln (aus Benzol). F: 127—128°. Leicht löslich in siedendem Benzol.

1.3.4.6-Tetrabrom-2-oxy-naphthalin, 1.3.4.6-Tetrabrom-naphthol-(2) $C_{10}H_4OBr_4$, s. nebenstehende Formel (H 652). *B.* Aus β-Naphthol und mehr als 4 Mol Brom in Eisessig auf dem Wasserbad; Reinigung über die Acetylverbindung (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 377; vgl. auch FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *A.* **484** [1930], 276). — Nadeln (aus Benzol). F: 173—174°. — Gibt beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol 3.4.6-Tribrom-naphthol-(2). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol erhält man 6-Brom-naphthol-(2).



Methyläther, 1.3.4.6-Tetrabrom-2-methoxy-naphthalin $C_{11}H_6OBr_4 = C_{10}H_3Br_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3.4.6-Tetrabrom-naphthol-(2) und Dimethylsulfat in Kalilauge (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 378). — Nadeln (aus Ligroin). F: 149°. Ist geruchlos.

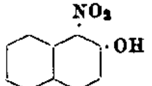
Acetat, 1.3.4.6-Tetrabrom-2-acetoxy-naphthalin $C_{12}H_6O_2Br_4 = C_{10}H_3Br_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3.4.6-Tetrabrom-naphthol-(2) und überschüssigem Acetylchlorid in siedendem Benzol (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 377). — Nadeln (aus Benzol + Eisessig). F: 192°.

1-Jod-2-oxy-naphthalin, 1-Jod-naphthol-(2) $C_{10}H_7OCl$, s. nebenstehende Formel (H 653). *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthol mit der berechneten Menge Jod in Alkohol bei Gegenwart von 30%igem Wasserstoffperoxyd (MARSH, *Soc.* **1927**, 3164). Bei der Einw. von Jod und Kalilauge auf 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (WINDAUS, SCHIELE, *B.* **56**, 847). Beim Schütteln von 1-Chlormercuri-naphthol-(2) mit 1 Mol Jod in Kaliumjodid-Lösung (PAOLINI, *G.* **51** II, 193). Beim Behandeln von 1-Acetoxymercuri-naphthol-(2) mit Jod (KRYŃSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 76; *C.* **1928** II, 2143). — F: 95° (P.), 94,5° (MAMELI, GAMBETTA, RIMINI, *G.* **50** I, 184). — Geschwindigkeit der Halogenabspaltung durch Zinn(II)-chlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 70°: SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 2851, 2855, 2857, 2858.

[1-Jod-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure, O-[1-Jod-naphthyl-(2)]-glykolsäure $C_{12}H_9O_3I = C_{10}H_6I \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Naphthoxyessigsäure beim Behandeln mit der berechneten Menge Jod in siedendem Chloroform in Gegenwart von etwas Jodsäure (Mameli, Gambetta, Rimini, *G.* **50** I, 183). Aus 1-Jod-naphthol-(2) und Chloressigsäure in Natronlauge (M., G., R., *G.* **50** I, 184). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 170—171° (unter Farbänderung). Zersetzt sich bei 203—210°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform. — Gibt mit verd. Schwefelsäure eine braune Färbung; wird durch konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure zersetzt. — $KC_{12}H_8O_3I$. Löslich in Wasser. — $AgC_{12}H_8O_3I$. Gelblich, amorph.

3-Jod-2-methoxy-naphthalin, 3-Jod-naphthol-(2)-methyläther $C_{11}H_9OI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-naphthol-(2)-methyläther beim Diazotieren und Behandeln mit Kaliumjodid-Lösung (Clemo, Spence, *Soc.* **1928**, 2819). — Prismen (aus Methanol). F: 65°.

1-Nitroso-2-oxy-naphthalin, 1-Nitroso-naphthol-(2) $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1), Syst. Nr. 674.



1-Nitro-2-oxy-naphthalin, 1-Nitro-naphthol-(2) $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel (H 653; E I 315). *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine salzsaure Lösung von β-Naphthylamin und nachfolgenden Erwärmen auf 50° (Varma, Krishnamurthy, *J. indian chem. Soc.* **3**, 326; *C.* **1927** I, 1433). Aus 2-Acetamino-naphthalin beim Behandeln mit Salpetersäure in Eisessig bei 0° und folgenden Kochen mit wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Fourneau, Balaceano, *Bl.* [4] **37**, 1607; Burkhardt, Wood, *Soc.* **1929**, 143). — Darstellung durch Kochen von 1-Nitro-2-acetamino-naphthalin mit Natronlauge (vgl. H 653): Hartman, Byers, Dickey, *Org. Synth.* **13** [1933], 78. — F: 104° (V., K.), 103° (F., B.).

Methyläther, 1-Nitro-2-methoxy-naphthalin $C_{11}H_9O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$ (H 653; E I 315). F: 127,5° (korr.) (Bamberger, Baum, Schlein, *J. pr.* [2] **105**, 281). Sehr leicht löslich in heißem Benzol, leicht in heißem Alkohol, ziemlich schwer in heißem Ligroin.

Äthyläther, 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin $C_{12}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 653; E I 315). *B.* Durch Einw. von Wismutnitrat in Eisessig auf β-Naphthol-äthyläther bei Zimmertemperatur (Spiegel, Haymann, *B.* **59**, 203). — Liefert beim Erwärmen mit Wismutnitrat und Essigsäureanhydrid 1.8-Dinitro-2-äthoxy-naphthalin (Hay., Dissert. [Berlin 1925], S. 28).

[β-Chlor-äthyl]-[1-nitro-naphthyl-(2)]-äther $C_{12}H_{10}O_3NCl = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von 63%iger Salpetersäure auf [β-Chlor-äthyl]-β-naphthyl-äther in Eisessig bei 45° (Clemo, Perkin, *Soc.* **121**, 646). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 120°.

α-[1-Nitro-naphthyl-(2)-oxy]-propionsäure, O-[1-Nitro-naphthyl-(2)]-milchsäure $C_{13}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-[1-Nitro-naphthyl-(2)-oxy]-propionsäure*** $C_{13}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus linksdrehender α-[β-Naphthoxy]-propionsäure beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,49) in essigsaurer Lösung bei ca. 2° (Fourneau, Balaceano, *Bl.* [4] **37**, 1622). — Gelbgrüne Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 179°. $[\alpha]_D^{20}$: +123,3° (absol. Alkohol; c = 0,5).

Äthylester $C_{15}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 102° (Fourneau, Balaceano, *Bl.* [4] **37**, 1623). $[\alpha]_D^{20}$: +123,3° (absol. Alkohol; c = 0,5). Löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther.

Chlorid $C_{13}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. $[\alpha]_D^{20}$: +150° (Benzol; c = 0,5) (Fourneau, Balaceano, *Bl.* [4] **37**, 1622).

Amid $C_{13}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (Fourneau, Balaceano, *Bl.* [4] **37**, 1624). $[\alpha]_D^{20}$: —46,7° (absol. Alkohol; c = 0,5). Löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

b) ***Linksdrehende α-[1-Nitro-naphthyl-(2)-oxy]-propionsäure*** $C_{13}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrieren von rechtsdrehender α-[β-Naphthoxy]-propionsäure mit Salpetersäure (D: 1,49) in essigsaurer Lösung etwas oberhalb 0° (Fourneau, Balaceano, *Bl.* [4] **37**, 1623). — Dunkelgelbe Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 179°. $[\alpha]_D^{20}$: —123,3° (absol. Alkohol; c = 0,5). Löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer löslich in Äther, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Äthylester $C_{15}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 102° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1624). $[\alpha]_D^{20}$: —123,3° (absol. Alkohol; c = 0,5).

Amid $C_{13}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1624). $[\alpha]_D^{20}$: +46,7° (absol. Alkohol; c = 0,5).

c) ***Inaktive α-[1-Nitro-naphthyl-(2)-oxy]-propionsäure*** $C_{13}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Nitrieren von α-[β-Naphthoxy]-propionsäure mit Salpetersäure (D: 1,49) in essigsaurer Lösung bei ca. +2° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1611). Durch Verseifen des Äthylester (s. u.) (F., B.). — Goldgelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 193°. Löslich in Methanol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther. — Zersetzt sich am Licht. Gibt bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in siedendem Alkohol 2-Methyl-[naphtho-1'.2':5.6-morpholon-(3)] (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4281).

NH—CO, O—CH·CH₃

Methylester $C_{14}H_{13}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus inakt. α-[1-Nitro-naphthyl-(2)-oxy]-propionsäure beim Behandeln mit Thionylchlorid und Methanol (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1612). — Blättchen (aus Alkohol). F: 74°. Schwer löslich in Alkohol und Petroläther, löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_{15}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 1-Nitro-naphthols-(2) beim Erhitzen mit α-Brom-propionsäure-äthylester auf 160° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1611). Aus α-[β-Naphthoxy]-propionsäure-äthylester beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,49) in essigsaurer Lösung bei ca. 2° (F., B.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 83°. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Zersetzt sich am Licht unter Grünfärbung.

Amid $C_{13}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus inakt. α-[1-Nitro-naphthyl-(2)-oxy]-propionsäure beim Behandeln mit Thionylchlorid und Ammoniak in Äther (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] 37, 1612). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. Löslich in Methanol, Essigester, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Färbt sich am Licht grünlich.

Schwefelsäure-mono-[1-nitro-naphthyl-(2)]-ester, Mono-[1-nitro-naphthyl-(2)]-sulfat $C_{10}H_7O_6NS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Durch Eintragen von 1-Nitro-naphthol-(2) in eine Mischung von Chlorsulfonsäure und Dimethylanilin in Schwefelkohlenstoff bei 35° (BURKHARDT, WOOD, *Soc.* **1929**, 144). — $KC_{10}H_6O_6NS + H_2O$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch verd. Salzsäure bei 70° rasch, durch 10%iges Barytwasser oder verd. Essigsäure + Natriumacetat bei 100° langsam, durch verd. Ammoniak noch langsamer hydrolysiert.

4-Nitro-2-oxy-naphthalin, 4-Nitro-naphthol-(2) $C_{10}H_7O_3N$, Formel I (E I 316). Zur Darstellung nach MORGAN, EVENS (*Soc.* **115** [1919], 1132) vgl. CHALLENOR, INGOLD, *Soc.* **123**, 2080. — Liefert beim Erhitzen mit p-Toluolsulfochlorid und Natriumacetat auf dem Wasserbad 4-Nitro-2-p-toluolsulfonyloxy-naphthalin (CH., I.).

6-Nitro-2-oxy-naphthalin, 6-Nitro-naphthol-(2) $C_{10}H_7O_3N$, Formel II (H 654). *B.* Aus 6-Nitro-naphthalin-diazoniumsulfat-(2) beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Harnstoff (VESELÝ, JAKEŠ, *Bl.* [4] 33, 949.) — F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und siedendem Benzol. Löst sich in Alkalien oder Ammoniak mit orangeroter Farbe.

3.6-Dibrom-1-nitro-2-oxy-naphthalin, 3.6-Dibrom-1-nitro-naphthol-(2) $C_{10}H_5O_3NBr_2$, Formel III. Die H 655 als 3.6-Dibrom-1-nitro-naphthol-(2) beschriebene Verbindung ist als 4.6-Dibrom-1-nitro-naphthol-(2) zu formulieren (JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1 [1929], 248; FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *A.* **484** [1930], 249, 274).

I. ·OH, NO₂ — II. O₂N·, ·OH — III. NO₂, ·OH, Br·, ·Br — IV. NO₂, ·OH, Br·, Br — V. NO₂, ·OH, O₂N·

4.6-Dibrom-1-nitro-2-oxy-naphthalin, 4.6-Dibrom-1-nitro-naphthol-(2) $C_{10}H_5O_3NBr_2$, Formel IV. Diese Konstitution kommt der H 655 als 3.6-Dibrom-1-nitro-naphthol-(2) beschriebenen Verbindung zu (JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1 [1929], 248;

FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *A.* **484** [1930], 249, 274). — *B.* Durch Nitrierung von 4.6-Dibrom-naphthol-(2) mit salpetrigsäurefreier Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig bei Zimmertemperatur (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 375). Aus 1.4.6-Tribrom-naphthol-(2) und Natriumnitrit in Eisessig (FRA., ST., *J. pr.* [2] **103**, 372). Aus 1.4.6-Tribrom-1-nitro-2-oxo-1.2-dihydro-naphthalin durch Behandlung mit $NaHSO_3$-Lösung (JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 256; *C.* **1929** II, 573). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (Zers.) (J.), 148° (Zers.) (FRA., ST.); nicht vollkommen reine Präparate schmelzen nach JAKEŠ bei 159° unter heftiger Zersetzung. — Beim Behandeln mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Alkohol entsteht eine bromhaltige, oberhalb 200° schmelzende Substanz (FRA., ST.).

1.6-Dinitro-2-oxy-naphthalin, 1.6-Dinitro-naphthol-(2) $C_{10}H_6O_5N_2$, Formel V auf S. 609 (H 655; E I 316). — Diäthylthalliumsalz $(C_2H_5)_2Tl\cdot C_{10}H_5O_5N_2$. Grünlichgelbe Blättchen. Beginnt bei 208° sich zu zersetzen und verkohlt bei höherer Temperatur (GODDARD, *Soc.* **123**, 1168). Löslich in Pyridin und Aceton, mäßig löslich in Alkohol mit rötlichgelber Farbe, schwer löslich in Chloroform, Essigester und Äther; die Lösung in Äther ist gelb. Unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

1.8-Dinitro-2-oxy-naphthalin, 1.8-Dinitro-naphthol-(2) $C_{10}H_6O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (H 656). *B.* Beim Erwärmen von 1.8-Dinitro-2-dimethylamino-naphthalin oder 1.8-Dinitro-2-acetamino-naphthalin mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 116; *C.* **1929** II, 425). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199° (Zers.).

NO_2 NO_2 · OH

Äthyläther, 1.8-Dinitro-2-äthoxy-naphthalin $C_{12}H_{10}O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 656). *B.* Beim Erwärmen von 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin mit Wismutnitrat und Essigsäureanhydrid (SPIEGEL, HAYMANN, *B.* **59**, 203; HAY., Dissert. [Berlin 1925], S. 28). — F: 215° (HAY.).

1.6.8-Trinitro-2-oxy-naphthalin, 1.6.8-Trinitro-naphthol-(2) $C_{10}H_5O_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzen von 7-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin mit Natronlauge in Aceton (VAN DER KAM, *R.* **45**, 725). Aus 1.6.8-Trinitro-2-methoxy-naphthalin durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° (VAN DER K.). — Hellgelb. F: 221°. Löst sich in Säuren mit gelber und in Alkalilaugen mit roter Farbe. — Färbt die Haut gelb.

NO_2 NO_2 · OH O_2N ·

Methyläther, 1.6.8-Trinitro-2-methoxy-naphthalin $C_{11}H_7O_7N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 656). *B.* Durch Eintragen von 2-Methoxy-naphthalin in absol. Salpetersäure in Gegenwart von Eisessig bei 0° (VAN DER KAM, *R.* **45**, 571). Aus 7-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin oder aus 7-Brom-1.3.8-trinitro-naphthalin durch Umsetzen mit Natriummethylat-Lösung (VAN DER K., *R.* **45**, 573, 575, 725). — Nadeln (aus Aceton). F: 215°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin.

Äthyläther, 1.6.8-Trinitro-2-äthoxy-naphthalin $C_{12}H_9O_7N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 656). *B.* Durch Lösen von 2-Äthoxy-naphthalin in absol. Salpetersäure in Gegenwart von Eisessig bei 0° (VAN DER KAM, *R.* **45**, 571). Aus 7-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin oder aus 7-Brom-1.3.8-trinitro-naphthalin durch Umsetzen mit Natriumäthylat-Lösung (VAN DER K., *R.* **45**, 573, 575, 726). — F: 186°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-phenoxy-naphthalin, Phenyl-[1.6.8-trinitro-naphthyl-(2)]-äther $C_{16}H_9O_7N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 7-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin beim Behandeln mit Natriumphenolat in absol. Alkohol (VAN DER KAM, *R.* **45**, 726). — Krystalle (aus Eisessig). F: 189°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Petroläther.

Schwefelanalogon des β-Naphthols und seine Derivate.

2-Mercapto-naphthalin, Thio-β-naphthol, β-Naphthylmercaptan $C_{10}H_8S = C_{10}H_7\cdot SH$ (H 657; E I 316). *B.* Bei der Reduktion von β-Naphthalinsulfonsäurechlorid mit Aluminiumamalgam in Alkohol + Äther unter Zusatz von Wasser (GEBAUER-FÜLNEGG, *Am. Soc.* **49**, 1387). Bei der Reduktion von Dinaphthyl-(1.1')-disulfonsäure-(2.2')-dichlorid mit Zinkstaub und Salzsäure (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1148). Man trägt diazotierte 2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) in eine Lösung von Schwefel in Natriumsulfid-Soda-Lösung ein, erwärmt auf 60—70°, säuert mit Schwefelsäure an, filtriert nach dem Erkalten und erhitzt das mit konz. Schwefelsäure versetzte Filtrat mit Zinkstaub (I. G. Farbenind., D.R.P. 433103; *C.* **1926** II, 2497; *Frdl.* **15**, 325). Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von 8-Methoxy-3-β-naphthylsulfon-chinaldin und analogen Verbindungen mit Zinn und Salzsäure (TRÖGER, PAPE, *J. pr.* [2] **114**, 210, 213, 219).

Ist entgegen den Literatur-Angaben mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig (TRÖGER, UNGAR, *J. pr.* [2] **112**, 259; TR., PAPE, *J. pr.* [2] **114**, 210). — Liefert bei der Einw. der äquivalenten Menge Phenylschwefelchlorid in absol. Äther Phenyl-β-naphthyl-disulfid (S. 612) (LECHER, HOLSCHNEIDER, *B.* **57**, 758). Bei der Einw. auf Diphenyldisulfoxyd $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 1520) in Alkohol entstehen Benzolsulfonsäure, Phenyl-β-naphthyl-disulfid und wenig Di-β-naphthyl-disulfid (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181). Reagiert mit Oxalylchlorid unter verschiedenen Bedingungen unter Bildung von 4.5-Benzo-thionaphthenchinon (Syst. Nr. 2482) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 402994; *Frdl.* **14**, 474). Über Kupplung mit diazotiertem p-Nitro-anilin für sich und auf der Faser vgl. POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **50**, 320. — Schädigende Wirkung beim Aufstäuben auf Pflanzen: MOORE, CAMPBELL, *J. agric. Res.* **28** [1924], 402.

2-Methylmercapto-naphthalin, Methyl-β-naphthyl-sulfid $C_{11}H_{10}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_3$ (E I 317). *B.* Aus Thio-β-naphthol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (STAUDINGER, GOLDSTEIN, SCHLENKER, *Helv.* **4**, 355). — F: 59—60°; Kp_{15}: ca. 173° (ST., G., SCH.). — Liefert beim Erwärmen mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad geringe Mengen 3-Oxy-4.5-benzo-thionaphthen (Syst. Nr. 2388) (KROLLPFEIFFER, SCHULTZE, *B.* **56**, 1823; KR., Mitarb., *B.* **58**, 1670), mit β-Brom-propionylchlorid Spuren von 4-Oxo-5.6-benzo-thiochroman (Syst. Nr. 2466) (KR., Mitarb.).

[4-Chlor-phenyl]-β-naphthyl-sulfon $C_{16}H_{11}O_2ClS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Naphthalin-sulfonsäure-(2) beim Überleiten von Chlorbenzoldampf bei 150° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (H. MEYER, *A.* **433**, 346). — Wurde nicht vollkommen rein erhalten. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt gegen 136°.

[2.4-Dinitro-phenyl]-β-naphthyl-sulfon $C_{16}H_{10}O_6N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Naphthalin-sulfinsäure-(2) beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak (GRANDMOUGIN, *C. r.* **174**, 395). — Krystalle (aus Eisessig). F: 228°. Unlöslich in Alkohol.

p-Tolyl-β-naphthyl-sulfon $C_{17}H_{14}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Naphthalinsulfonsäure-(2) beim Überleiten von Toluoldampf bei 150° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (H. MEYER, *A.* **433**, 345). — Blättchen (aus Eisessig). F: 154°.

[2.4-Dimethyl-phenyl]-β-naphthyl-sulfon, asymm.-m-Xylenyl-β-naphthyl-sulfon $C_{18}H_{16}O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Naphthalin-sulfonsäure-(2) beim Überleiten von m-Xyloldampf bei 170° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (H. MEYER, *A.* **433**, 346). — Blättchen (aus Eisessig). F: 128°.

Di-β-naphthylsulfid $C_{20}H_{14}S = (C_{10}H_7)_2S$ (H 659). *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von β-Naphthoesäurenitril durch Schmelzen von β-naphthalinsulfonsaurem Natrium mit Natriumcyanid (LANGE, HAUPT, *Am. Soc.* **51**, 2278).

β-Naphthylsulfon-aceton $C_{13}H_{12}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (H 660). Die reine Verbindung schmilzt nach TRÖGER, PAPE (*J. pr.* [2] **114**, 204) bei 120°. — Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von wenig Natronlauge bei 100° 3-β-Naphthylsulfon-chinaldin (Syst. Nr. 3114) (TRÖGER, MENZEL, *J. pr.* [2] **103**, 214), reagiert analog mit 2-Amino-3-methoxy-benzaldehyd (TR., P., *J. pr.* [2] **114**, 204).

α-[4-Chlor-phenylsulfon]-α'-[β-naphthylsulfon]-aceton $C_{19}H_{15}O_5ClS_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus α'-Brom-α-[4-chlor-phenylsulfon]-aceton und β-naphthalinsulfinsaurem Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad (TRÖGER, v. SEELEN, *J. pr.* [2] **105**, 221). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. — Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd im Rohr bei 170° 3-[4-Chlor-phenylsulfon]-2-[β-naphthylsulfon-methyl]-chinolin (Syst. Nr. 3137).

α-[4-Brom-phenylsulfon]-α'-[β-naphthylsulfon]-aceton $C_{19}H_{15}O_5BrS_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus α'-Brom-α-[β-naphthylsulfon]-aceton und 4-brom-benzolsulfinsaurem Natrium oder aus α'-Brom-α-[4-brom-phenylsulfon]-aceton und β-naphthalinsulfinsaurem Natrium (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 240). — Krystalle. F: 165°. — Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd im Rohr bei 200° 3-[4-Brom-phenylsulfon]-2-[β-naphthylsulfon-methyl]-chinolin (Syst. Nr. 3137).

2-Rhodan-naphthalin, β-Naphthylrhodanid $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7 \cdot S \cdot CN$ (H 662). *B.* Bei der Zersetzung von Doppelsalzen des β-Naphthalindiazoniumrhodanids mit Metallrhodaniden (KORCZYNSKI, *Bl.* [4] **31**, 1184).

β-Naphthylmercaptoessigsäure, S-β-Naphthyl-thioglykolsäure $C_{12}H_{10}O_2S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 317). *B.* Man trägt diazotierte 2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) in eine Lösung von Schwefel in Natriumsulfid-Soda-Lösung ein, versetzt mit 33%iger Natronlauge, erhitzt auf 90°, fügt allmählich erst $Na_2S_2O_4$, dann chloressigsaures Natrium zu und

kocht nach Zusatz von Salzsäure (KALLE & Co., D.R.P. 414853; *C.* **1925** II, 774; *Frdl.* **15**, 326). — Liefert bei der Einw. von Phosphortrichlorid in Chlorbenzol bei 80—100° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 474560; *Frdl.* **16**, 511) oder von Antimonpentachlorid in Tetrachloräthan (Ges. f. Ind. Basel, D. R. P. 486864; *C.* **1930** I, 2798; *Frdl.* **16**, 512) und nachfolgenden Behandlung mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Eisenchlorid oder Antimonpentachlorid S-[1-Chlor-naphthyl-(2)]-thioglykolsäure-chlorid. Überführung in einen Küpenfarbstoff durch Kondensation mit 5.7-Dibrom-isatin bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd und Kieselsäure in Chlorbenzol: I. G. Farbenind., D. R. P. 495732; *Frdl.* **16**, 1082.

β-Naphthylsulfonacetonitril, Cyanmethyl-β-naphthyl-sulfon $C_{12}H_9O_2NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 662). Schmilzt entgegen früheren Angaben bei 109° (TRÖGER, WUNDERLICH, *J. pr.* [2] **101**, 163). — Liefert beim Erhitzen mit 2-Amino-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von wenig Natronlauge 2-Amino-3-β-naphthylsulfon-chinolin (Syst. Nr. 3423) (T., MEINECKE, *J. pr.* [2] **106**, 217).

α-[β-Naphthylsulfon]-propionitril $C_{13}H_{11}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus α-Chlor-propionitril und β-naphthalinsulfinsaurem Natrium in Alkohol im Rohr bei 120—130° in schlechter Ausbeute (TRÖGER, WUNDERLICH, *J. pr.* [2] **101**, 168). — Schuppen (aus 80%igem Alkohol). F: 90—91°.

β-[β-Naphthylmercapto]-propionsäure, S-β-Naphthyl-thiohydracrylsäure $C_{13}H_{12}O_2S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Thio-β-naphthol und β-brom-propionsaurem Natrium in alkal. Lösung (KROLLPFEIFFER, SCHULTZE, *B.* **56**, 1822). — Schuppen (aus Benzol). F: 104—105°. Kp_{12}: 232°. — Liefert beim Aufbewahren in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 4-Oxo-5.6-benzo-thiochroman (Syst. Nr. 2466).

Äthyl-β-naphthyl-disulfid $C_{12}H_{12}S_2 = C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Naphthylschwefelrhodanid und Äthylmercaptan in Äther (LECHER, WITTWER, *B.* **55**, 1480). — Schwach riechende gelbliche Flüssigkeit. Kp_2: 162° (unkorr.).

Phenyl-β-naphthyl-disulfid $C_{16}H_{12}S_2 = C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquivalenten Mengen Phenylschwefelchlorid und Thio-β-naphthol in absol. Äther (LECHER, HOLSCHNEIDER, *B.* **57**, 758). Neben Benzolsulfinsäure (Syst. Nr. 1510) bei der Einw. von Thio-β-naphthol auf Diphenyldisulfoxyd $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 1520) in Alkohol (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181). Aus β-Naphthylschwefelrhodanid und Thiophenol in Äther (LECHER, WITTWER, *B.* **55**, 1480). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76° (unkorr.) (L., W.), 74—75° (S., G.). Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Ligroin, Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff.

β-Naphthylcyandisulfid, β-Naphthylschwefelrhodanid $C_{11}H_7NS_2 = C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus Thio-β-naphthol und Rhodan in Äther bei 0° (LECHER, WITTWER, *B.* **55**, 1478). — Gelbliche Krystalle (aus Gasolin). F: 64,5—65° (korr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Gasolin, sehr leicht in den übrigen indifferenten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren langsam. Wird durch Alkohol oder heißes Wasser zersetzt. Gibt beim Behandeln mit Äthylmercaptan in Äther Äthyl-β-naphthyl-disulfid, mit Thiophenol in Äther Phenyl-β-naphthyl-disulfid.

Di-β-naphthyltetrasulfid $C_{20}H_{14}S_4 = (C_{10}H_7)_2S_4$ (H 663). *B.* Zur Darstellung aus Thio-β-naphthol und Dischwefeldichlorid vgl. CHAKRAVARTI, *Soc.* **123**, 968.

1-Chlor-thionaphthol-(2), [1-Chlor-naphthyl-(2)]-mercaptan $C_{10}H_7Cl$, s. nebenstehende Formel. F: 51° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 455280; *Frdl.* **15**, 618).

Cl
SH

[1-Chlor-naphthyl-(2)]-mercaptoessigsäure, S-[1-Chlor-naphthyl-(2)]-thioglykolsäure $C_{12}H_9O_2ClS = C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid entsteht aus S-β-Naphthylthioglykolsäure bei der Einw. von Phosphortrichlorid in Chlorbenzol bei 80—100° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 474560; *C.* **1929** II, 487; *Frdl.* **16**, 511) oder besser von Antimonpentachlorid in Tetrachloräthan (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 486864; *C.* **1930** I, 2798; *Frdl.* **16**, 512) und Behandeln der Reaktionsprodukte mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Eisenchlorid oder Antimonpentachlorid. Durch vorsichtiges Chlorieren von S-β-Naphthylthioglykolsäure (BAYER & Co., D.R.P. 403053; *C* **1925** I, 1246; *Frdl* **14**, 930). Aus 1-Chlor-naphthylamin-(2) durch Austausch von NH_2 gegen $S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (B. & Co.). — Nadeln (aus Benzol, Chlorbenzol oder Alkohol). F: 167° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 474560), 160° (BAYER & Co.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 474560). — Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid (BAYER & Co.; vgl. a. Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 495448; *C.* **1930** II, 811; *Frdl.* **16**, 513) oder beim Behandeln mit Fluorsulfonsäure bei 15—20° (I. G. Farbenind., D.R.P. 464087; *C.* **1928** II, 1387; *Frdl.* **16**, 459) 7-Chlor-3-oxy-5.6-benzo-thionaphthen. Bei längerer Einw. von Fluorsulfonsäure bei 20—25° entsteht 7.7'-Dichlor-5.6;5'.6'-dibenzothioindigo (I. G. Farbenind.). Überführung in einem Küpenfarbstoff durch Kondensation

mit Isatin bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd und Kieselsäure in Dichlorbenzol: I. G. Farbenind., D.R.P. 495732; *Frdl.* **16**, 1082. — Natriumsalz. Blättchen (BAYER & Co.; Ges. f. chem. Ind. Basel).

Amid $C_{12}H_{10}ONClS = C_{10}H_6Cl\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 474560; *C.* **1929** II, 487; *Frdl.* **16**, 511). — Wird durch verd. Säuren und Laugen schwer verseift.

[1-Chlor-naphthyl-(2)]-thiohypochlorit, 1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2)-chlorid, [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid $C_{10}H_6Cl_2S = C_{10}H_6Cl\cdot SCl$ (E I 318). Zur Darstellung aus Thio-β-naphthol und Chlor vgl. LECHER, *B.* **58**, 412.

5-Chlor-thionaphthol-(2), [5-Chlor-naphthyl-(2)]-mercaptan $C_{10}H_7ClS$, Formel I. F: 98° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 455280; *Frdl.* **15**, 618).

6-Chlor-thionaphthol-(2), [6-Chlor-naphthyl-(2)]-mercaptan $C_{10}H_7ClS$, Formel II. Krystalle. F: 156° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 455280; *Frdl.* **15**, 617). — Liefert beim Behandeln mit Oxalylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur, Abdestillieren des Oxalylchlorids und Erhitzen des Rückstandes auf 150—180° 4'-Chlor-[benzo-1'.2':4.5-thionaphthenchinon-(2.3)] (Syst. Nr. 2482).

I. (SH; Cl) II. (Cl·; ·SH) III. (Cl; ·SH) IV. (Br; ·SH)

8-Chlor-thionaphthol-(2), [8-Chlor-naphthyl-(2)]-mercaptan $C_{10}H_7ClS$, Formel III. F: 50—52 (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 455280; *Frdl.* **15**, 618).

1-Brom-thionaphthol-(2), [1-Brom-naphthyl-(2)]-mercaptan $C_{10}H_7BrS$, Formel IV. Nadeln. F: 52° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 455280; *Frdl.* **15**, 617).

[1-Brom-naphthyl-(2)]-mercaptoessigsäure, S-[1-Brom-naphthyl-(2)]-thioglykolsäure $C_{12}H_9O_2BrS = C_{10}H_6Br\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Bromid entsteht beim Bromieren von S-β-Naphthyl-thioglykolsäure in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid in Chlorbenzol (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 486864; *C.* **1930** I, 2798; *Frdl.* **16**, 512). — F: 148° (BAYER & Co., D.R.P. 403053; *C.* **1925** I, 1246; *Frdl.* **14**, 930). — Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Phosphoroxychlorid und Aluminiumchlorid nicht näher beschriebenes 7-Brom-3-oxy-5.6-benzo-thionaphthen (BAYER & Co.).

Bis-[1-brom-naphthyl-(2)]-disulfid, 1.1'-Dibrom-[dinaphthyldisulfid-(2.2')] $C_{20}H_{12}Br_2S_2 = [C_{10}H_6Br\cdot S-]_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 1-Brom-naphthalin-sulfinsäure-(2) in heißem Alkohol mit Schwefeldioxyd und Zufügen von wenig Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) oder beim Vermischen der Lösungen von Di-β-naphthyl-disulfoxyd (Syst. Nr. 1526) und Brom in Eisessig (COHEN, SMILES, *Soc.* **1929**, 211). — Platten (aus Benzol + Eisessig). F: 161°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

5-Brom-thionaphthol-(2), [5-Brom-naphthyl-(2)]-mercaptan $C_{10}H_7BrS$, Formel V. F: 50—51° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 455280; *Frdl.* **15**, 617). — Überführung in 3'-Chlor-[benzo-1'.2':4.5-thionaphthenchinon-(2.3)] (Syst. Nr. 2482): Ges. f. chem. Ind. Basel.

Bis-[1-jod-naphthyl-(2)]-disulfid, 1.1'-Dijod-dinaphthyldisulfid-(2.2') $C_{20}H_{12}I_2S_2 = [C_{10}H_6I\cdot S-]_2$. *B.* Beim Behandeln von 1-Jod-naphthalin-sulfinsäure-(2) mit schwefliger Säure und einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure in heißem Alkohol (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1145). — Platten (aus Benzol). F: 154°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 180° 1.2;5.6-Dibenzo-thianthren (Syst. Nr. 2682).

1.6.8.1'.6'.8'-Hexanitro-dinaphthylsulfid-(2.2') $C_{20}H_8O_{12}N_6S$, Formel VI. *B.* Durch Eintragen von Natriumsulfid in die alkoh. Lösung von 7-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin und kurzes Aufkochen (VAN DER KAM, *R.* **45**, 730). — Zersetzt sich bei 296—300°. Unlöslich in Alkohol, Eisessig und anderen Lösungsmitteln.

V. (·SH; Br) VI. (NO_2 NO_2, NO_2 NO_2; O_2N·, ·S·, ·NO_2) VII. (NO_2 NO_2, NO_2 NO_2; O_2N·, ·S·S·, ·NO_2)

1.6.8.1'.6'.8-Hexanitro-dinaphthyldisulfid-(2.2') $C_{20}H_8O_{12}N_6S_2$, Formel VII. *B.* Bei kurzem Kochen von 7-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin mit Natriumdisulfid in Alkohol VAN DER KAM, *R.* **45**, 731). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 255—257°.

Selenanalogon des β-Naphthols und seine Derivate.

Seleno-β-naphthol, β-Naphthylselenwasserstoff, β-Naphthylselenmercaptan $C_{10}H_8Se = C_{10}H_7\cdot SeH$. *B.* Beim Kochen von β-Naphthylselencyanid, β-Naphthalinseleninsäure oder von höherschmelzendem Di-β-naphthyl-diselenid mit Glucose in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2862). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol in Kohlendioxyd-Atmosphäre). F: 72—74°. — Oxydiert sich in Äther an der Luft zu Di-β-naphthyl-diselenid. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Aufschlämmung von Seleno-β-naphthol in Paraldehyd entsteht Acetaldehyd-bis-β-naphthylselenomercaptal. — $Pb(C_{10}H_7Se)_2$. Orangefarbenes Pulver.

Methyl-β-naphthyl-selenid $C_{11}H_{10}Se = C_{10}H_7\cdot Se\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bleisalz des Seleno-β-naphthols und Methyljodid in siedendem Methanol (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2862). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 54°. — Wird durch heiße Permanganat-Lösung zu Methyl-β-naphthyl-selenon oxydiert.

Methyl-β-naphthyl-selendioxyd, Methyl-β-naphthyl-selenon $C_{11}H_{10}O_2Se = C_{10}H_7\cdot SeO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-naphthalinseleninsaurem Natrium und Methyljodid in siedendem Methanol (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2861). Durch Oxydation von Methyl-β-naphthylselenid mit heißer Permanganat-Lösung (L., F., F.). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 136°.

Äthyl-β-naphthyl-selendioxyd, Äthyl-β-naphthyl-selenon $C_{12}H_{12}O_2Se = C_{10}H_7\cdot SeO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-naphthalinseleninsaurem Natrium und Äthyljodid in siedendem Alkohol (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2862). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 40—41°.

Butyl-β-naphthyl-selenid $C_{14}H_{16}Se = C_{10}H_7\cdot Se\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Seleno-β-naphthol-blei und Butyljodid in siedendem Methanol (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2863). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 137°.

Di-β-naphthylselenid $C_{20}H_{14}Se = (C_{10}H_7)_2Se$ (H 664). Liefert beim Erhitzen mit rotem Selen in geringer Ausbeute Di-β-naphthyl-diselenid vom Schmelzpunkt 112—114° (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2864).

Di-β-naphthyl-selenoxyd $C_{20}H_{14}OSe = (C_{10}H_7)_2SeO$. *B.* Durch Kochen von Di-β-naphthyl-diselenid vom Schmelzpunkt 112—114° mit Kaliumdichromat in verd. Essigsäure (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2864). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. — Gibt beim Erhitzen mit Permanganat-Lösung Di-β-naphthyl-selenon.

Di-β-naphthyl-selendioxyd, Di-β-naphthyl-selenon $C_{20}H_{14}O_2Se = (C_{10}H_7)_2SeO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Di-β-naphthyl-selenoxyd mit Permanganat-Lösung (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2865). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161°.

Äthyliden-bis-β-naphthylselenid, Acetaldehyd-bis-β-naphthylselenomercaptal $C_{22}H_{18}Se_2 = (C_{10}H_7\cdot Se)_2CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Aufschlämmung von Seleno-β-naphthol in Paraldehyd (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2863). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 134°.

Isopropyliden-bis-β-naphthylselenid, Aceton-bis-β-naphthylselenomercaptol $C_{23}H_{20}Se_2 = (C_{10}H_7\cdot Se)_2C(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Aufschlämmung von Seleno-β-naphthol in Aceton (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2864). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 96°.

β-Naphthylselenocyanat, β-Naphthylselencyanid, β-Naphthylcyanselenid $C_{11}H_7NSe = C_{10}H_7\cdot Se\cdot CN$. Mol.-Gew.-Bestimmung in Campher nach RAST: LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2861. — *B.* Aus diazotiertem β-Naphthylamin und Kaliumselenocyanat in essigsaurer Lösung (L., F., F., *B.* **62**, 2861). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 68°. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salpetersäure β-Naphthalinseleninsäure. Bei der Reduktion mit Glucose in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge entsteht Seleno-β-naphthol.

β-Naphthyl-acetyl-selenid, Selenoessigsäure-Se-β-naphthylester $C_{12}H_{10}OSe = C_{10}H_7\cdot Se\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bleisalz des Seleno-β-naphthols und Acetylchlorid in siedendem Äther (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2863). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 132—133°.

Di-β-naphthyl-diselenid $C_{20}H_{14}Se_2 = (C_{10}H_7)_2Se_2$.

a) Höherschmelzende Form. Wird als wahres Di-β-naphthyl-diselenid $C_{20}H_{14}Se_2 = [C_{10}H_7\cdot Se-]_2$ angesehen (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2857). — *B.* Durch Luftoxydation von Seleno-β-naphthol in Äther (L., F., F., *B.* **62**, 2864). Bei der Reduktion von β-Naphthalinseleninsäure mit Traubenzucker in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (L., F., F., *B.* **62**, 2862). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 126—127°. — Beständig gegen siedenden Alkohol und Oxydationsmittel. Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Gegenwart von Traubenzucker Seleno-β-naphthol.

b) Niedrigerschmelzende Form. Wird von LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR (B. 62, 2857) als Di-β-naphthyl-selenselenid $C_{20}H_{14}Se_2 = (C_{10}H_7)_2Se:Se$ angesehen. — B. Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Di-β-naphthyl-selenid mit rotem Selen oder aus diazotiertem β-Naphthylamin und Kaliumdiselenid in essigsaurer Lösung (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, B. 62, 2864). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112—114°. — Wird durch siedenden Alkohol zersetzt. Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in siedender verdünnter Essigsäure Di-β-naphthyl-selenoxyd.

2. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{10}O$.

1. ***2-Oxy-1-methyl-naphthalin, 1-Methyl-naphthol-(2)*** $C_{11}H_{10}O$, Formel I (H 664; E I 319). B. Durch Hydrierung von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit Platinmohr in Eisessig bei Zimmertemperatur (WINDAUS, SCHIELE, B. 56, 848). — F: 110° (W., SCH.; SHIMOMURA, COHEN, Soc. 119, 746). — Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig unter Kühlung 1-Brom-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin (FRIES, ENGEL, A. 439, 239). Reagiert entgegen den Angaben von FRIES, HÜBNER (B. 39 [1906], 441) mit diazotiertem p-Nitranilin für sich und auf der Faser (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, M. 50, 318), vielleicht unter Bildung eines Diazooxyds (ROWE, Mitarb., Soc. 1926, 693).

4-Chlor-2-oxy-1-methyl-naphthalin, 4-Chlor-1-methyl-naphthol-(2) $C_{11}H_9OCl$, Formel II. B. Bei der Einw. von Zinn(II)-chlorid und Eisessig auf 1.3.4.4-Tetrachlor-1-methyl-tetralon-(2) (FRIES, B. 54, 2930). Beim Erhitzen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 1-Chlor-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin in Eisessig im Rohr auf dem Wasserbad (FRIES, B. 54, 2928). — Nadeln (aus Hexan). F: 101°. Sehr leicht löslich

I. (CH₃, OH) II. (CH₃, OH, Cl) III. (CH₃, OH, Cl, Cl) IV. (CH₃, OH, Br)

in Alkohol, Eisessig und Benzol, mäßig in Benzin, schwer in Wasser. Die Lösungen in Natronlauge oder Sodalösung zeigen, besonders bei großer Verdünnung, starke blaue Fluorescenz. — Beim Sättigen der Lösung in Eisessig mit Chlor und Aufbewahren entsteht 1.3.4.4-Tetrachlor-1-methyl-tetralon-(2).

Acetat $C_{13}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_{10}H_5Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Durch Einw. von Acetanhydrid und Schwefelsäure auf 4-Chlor-1-methyl-naphthol-(2) (FRIES, B. 54, 2928). Aus 1-Oxy-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin bei längerem Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° (FR., B. 54, 2929). — Krystalle (aus Alkohol). F: 78°.

3.4-Dichlor-2-oxy-1-methyl-naphthalin, 3.4-Dichlor-1-methyl-naphthol-(2) $C_{11}H_8OCl_2$, Formel III (H 666). Zur Bildung vgl. noch FRIES, B. 54, 2930.

6-Brom-2-oxy-1-methyl-naphthalin, 6-Brom-1-methyl-naphthol-(2) $C_{11}H_9OBr$, Formel IV (H 666; E I 320). B. Entsteht aus 1-Brom-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin beim Aufbewahren für sich, neben harzigen Produkten, in besserer Ausbeute beim Behandeln mit Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff in Eisessig (FRIES, ENGEL, A. 439, 233, 239, 240). Aus 6-Brom-1-acetylanilino-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin oder aus 6-Brom-1-[2.4-dibrom-anilino]-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (FRIES, KÜSTER, A. 470, 26, 36). — F: 129° (FR., E.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat 1.6-Dibrom-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin (FRIES, ENGEL, A. 439, 241). Beim Aufbewahren in mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig entsteht die additionelle Verbindung mit 6-Brom-1-methyl-naphthyl-(2)-acetat (s. u.) (FR., E.).

E I 320, Z. 11 v. o. statt „1195" lies „1194".

6-Brom-2-acetoxy-1-methyl-naphthalin, [6-Brom-1-methyl-naphthyl-(2)]-acetat $C_{13}H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot C_{10}H_5Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 666). B. Neben 4-Chlor-6-brom-2-acetoxy-1-methyl-naphthalin beim Erhitzen von Dehydro-6-brom-1-methyl-naphthol-(2) $C_{22}H_{16}O_2Br_2$[1]) mit Acetylchlorid im Wasserbad (FRIES, B. 54, 2930). — F: 90°.

Verbindung mit 6-Brom-1-methyl-naphthol-(2) $C_{11}H_9OBr + C_{13}H_{11}O_2Br$. B. Aus den Komponenten in Eisessig (FRIES, ENGEL, A. 439, 242). Beim Aufbewahren von 6-Brom-1-methyl-naphthol-(2) in mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig (FR., E., A.

[1]) Vermutlich Dehydro-6-brom-1-methyl-naphthol-(2) vom Schmelzpunkt 144° (s. hierzu E I 6 320).

439, 241). Prismen (aus Benzin). F: 119°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Eisessig, mäßig löslich in Benzin. Beim Lösen in Alkohol und Hinzufügen von verd. Natronlauge wird reines 6-Brom-1-methyl-naphthol-(2) abgeschieden.

4-Chlor-6-brom-2-oxy-1-methyl-naphthalin, 4-Chlor-6-brom-1-methyl-naphthol-(2) $C_{11}H_8OClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf 4-Chlor-6-brom-2-acetoxy-1-methyl-naphthalin (FRIES, *B.* **54**, 2929). Bei der Einw. von Zink und Salzsäure auf 4-Chlor-6-brom-1-nitro-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin in Äther (F.). — Nadeln (aus Benzol). F: 179°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Benzol, schwer in Benzin.

4-Chlor-6-brom-2-acetoxy-1-methyl-naphthalin, [4-Chlor-6-brom-1-methyl-naphthyl-(2)]-acetat $C_{13}H_{10}O_2ClBr = CH_3 \cdot C_{10}H_4ClBr \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Diese Konstitution kommt der von FRIES, HÜBNER (*B.* **39** [1906], 451; vgl. H 666) als [6-Brom-1-chlormethyl-naphthyl-(2)-acetat beschriebenen Verbindung zu (FRIES, *B.* **54**, 2925). — *B.* Entsteht neben 6-Brom-2-acetoxy-1-methyl-naphthalin aus Dehydro-6-brom-1-methyl-naphthol-(2)[1]) und Acetylchlorid im Wasserbad (FRIES, *B.* **54**, 2930). Beim Erhitzen von 6-Brom-1-oxy-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° (F., *B.* **54**, 2929). — Tafeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 161°.

3.6-Dibrom-2-oxy-1-methyl-naphthalin, 3.6-Dibrom-1-methyl-naphthol-(2) $C_{11}H_8OBr_2$, s. nebenstehende Formel (H 667). Wird von FRIES, OEHMKE (*A.* **462**, 2 Anm. 3) und FRIES, SCHIMMELSCHMIDT (*A.* **484** [1930], 288) als 4.6-Dibrom-2-oxy-1-methyl-naphthalin erkannt.

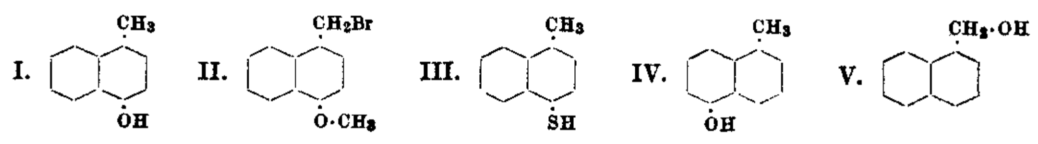
3.6-Dibrom-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_7O_3NBr_2$ = $C_6H_3Br\langle{}^{C(CH_3)(NO_2)\cdot CO}_{CH=\!=\!=CBr}$ (H 667). Wird von FRIES, OEHMKE (*A.* **462**, 5; s. a. *A.* **462**, 2 Anm. 3) als 4.6-Dibrom-1-nitro-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin (Syst. Nr. 648) erkannt.

4.6-Dibrom-2-oxy-1-methyl-naphthalin, 4.6-Dibrom-1-methyl-naphthol-(2) $C_{11}H_8OBr_2$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der H 667 als 3.6-Dibrom-2-oxy-1-methyl-naphthalin beschriebenen Verbindung zu (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 2 Anm. 3; FR., SCHIMMELSCHMIDT, *A.* **484** [1930], 288). — *B.* Aus 4.6-Dibrom-1-anilino-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig (FRIES, KÜSTER, *A.* **470**, 27).

2. ***4-Oxy-1-methyl-naphthalin, 4-Methyl-naphthol-(1)*** $C_{11}H_{10}O$, Formel I (E I 320). *B.* Durch Kalischmelze des Natriumsalzes der 1-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(4) (ELBS, CHRIST, *J. pr.* [2] **106**, 23). — F: 84°. Kp_{25}: 177—179°.

4-Methoxy-1-brommethyl-naphthalin, 4-Brommethyl-naphthol-(1)-methyläther $C_{12}H_{11}OBr$, Formel II. *B.* Durch Einw. von Bromwasserstoff auf [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-carbinol in Benzol (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* **1927**, 3101). — Krystallisiert mit 1 Mol Benzol in gelben Nadeln, die an feuchter Luft rauchen und rasch flüssig werden. F: 119° bis 120° (Zers.).

4-Mercapto-1-methyl-naphthalin, 4-Methyl-thionaphthol-(1) $C_{11}H_{10}S$, Formel III. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)-chlorid mit Eisenspänen und verd. Salzsäure (ELBS, CHRIST, *J. pr.* [2] **106**, 22). — Gelbliches Öl. Wurde nicht ganz rein erhalten. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Quecksilbersalz. Gelblicher Niederschlag. — $Pb(C_{11}H_9S)_2$. Gelber Niederschlag.



Bis-[4-methyl-naphthyl-(1)]-disulfid, 4.4'-Dimethyl-dinaphthyldisulfid-(1.1') $C_{22}H_{18}S_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus einer Lösung von 4-Mercapto-1-methyl-naphthalin in alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur (ELBS, CHRIST, *J. pr.* [2] **106**, 23). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 114°.

3. ***5-Oxy-1-methyl-naphthalin, 5-Methyl-naphthol-(1)*** $C_{11}H_{10}O$, Formel IV.

5-Methoxy-1-brommethyl-naphthalin, 5-Brommethyl-naphthol-(1)-methyläther $C_{12}H_{11}OBr = CH_2Br \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus [5-Methoxy-naphthyl-(1)]-carbinol durch Be-

[1]) Vgl. S. 615 Anm.

handeln mit Bromwasserstoff in Benzol (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* **1927**, 3104). — Nadeln (aus Petroläther). F: 65°. — Ist beständiger als 4-Methoxy-1-brommethyl-naphthalin. Geschwindigkeit der Hydrolyse in wäßr. Alkohol bei 25°: SH., R., *Soc.* **1927**, 3099, 3105. — Brennt auf der Haut.

4. ***1-Oxymethyl-naphthalin, α-Naphthyl-carbinol*** $C_{11}H_{10}O$, Formel V auf S. 616 (H 667; E I 320). *B.* Aus α-Naphthoesäureamid bei der Einw. von Natriumamalgam in alkoholisch-wäßriger Salzsäure (WEST, *Am. Soc.* **42**, 1663). Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von α-Naphthonitril in Gegenwart von Nickel in einem Wasser-Alkohol-Essigester-Gemisch (RUPE, BECHERER, *Helv.* **6**, 886, 887). Zur Bildung aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Paraformaldehyd vgl. noch DE POMMEREAU, *C. r.* **172**, 1504; *Bl.* [4] **31**, 695; ZIEGLER, *B.* **54**, 739. — Kp_{12}: 163° (R., B.); Kp_{11}: 162—163° (Z.). Löslich in Äther (R., B.). — Liefert bei der Destillation Bis-α-naphthylmethyl-äther (DE P., *C. r.* **172**, 1504; *Bl.* [4] **31**, 696). Gibt mit Natrium und absol. Alkohol einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{12}$ (E II 5, 461) (DE POMMEREAU, *C. r.* **172**, 1503; *Bl.* [4] **31**, 696; vgl. VESELÝ, KAPP, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **3**, 449; *C.* **1931** II, 3474). — Pikrat. F: 133° (DE P., *Bl.* [4] **31**, 695). — Phenylurethan. F: 90° (DE P., *Bl.* [4] **31**, 695).

1-Phenoxymethyl-naphthalin, Phenyl-α-naphthylmethyl-äther $C_{17}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Brommethyl-naphthalin und Phenol in alkoh. Kalilauge (SCHORIGIN, *B.* **59**, 2508). — Tafeln (aus Alkohol). F: 76—77°; Kp_{19}: 238—240° SCH., *B.* **59**, 2509). — Liefert bei längerem Erhitzen mit Natrium im Rohr auf 100° 1.2-Di-α-naphthyl-äthan sowie wenig Phenyl-α-naphthyl-carbinol, α-Methyl-naphthalin und Phenol (SCH., *B.* **59**, 2512).

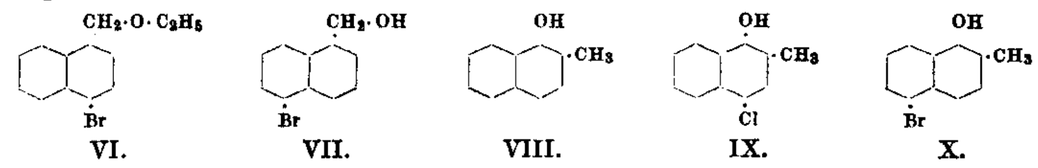
1-o-Kresoxymethyl-naphthalin, o-Tolyl-α-naphthylmethyl-äther $C_{18}H_{16}O = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α-Brommethyl-naphthalin und o-Kresol mit alkoh. Kalilauge (SCHORIGIN, *B.* **59**, 2509). — Tafeln (aus Alkohol). F: 60°; Kp_{11}: 230° (SCH., *B.* **59**, 2509). — Liefert bei längerem Erhitzen mit Natrium im Rohr auf 100° o-Kresol und wenig 1-Methyl-naphthalin und 1.2-Di-α-naphthyl-äthan (SCH., *B.* **59**, 2513).

Bis-α-naphthylmethyl-äther, C.C'-Di-α-naphthyl-dimethyläther $C_{22}H_{18}O = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$ (E I 320). *B.* Bei der Destillation von α-Naphthyl-carbinol DE POMMEREAU, *C. r.* **172**, 1504; *Bl.* [4] **31**, 696). — Krystalle. F: 118°. Löslich in Benzol. — Gibt mit Phosphorpentachlorid 1-Chlormethyl-naphthalin.

1-Acetoxymethyl-naphthalin, α-Naphthylmethyl-acetat $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Kp_{18}: 175° (DE POMMEREAU, *Bl.* [4] **31**, 696).

4-Brom-1-äthoxymethyl-naphthalin, Äthyl-[4-brom-naphthyl-(1)-methyl]-äther $C_{13}H_{13}OBr$, Formel VI. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-1-brommethyl-naphthalin mit Natriumäthylatlösung (F. MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1848). — Kp_{17}: 185—187°.

5-Brom-1-oxymethyl-naphthalin, [5-Brom-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{11}H_9OBr$, Formel VII. *B.* Aus 5-Brom-naphthaldehyd-(1) bei 3-tägigem Behandeln mit 66%iger wäßriger Kalilauge und etwas Alkohol (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* **1927**, 3104). — Nadeln (aus Petroläther). F: 124°. — Liefert mit Bromwasserstoff in Benzol 5-Brom-1-brommethyl-naphthalin.



VI. VII. VIII. IX. X.

5. ***1-Oxy-2-methyl-naphthalin, 2-Methyl-naphthol-(1)*** $C_{11}H_{10}O$, Formel VIII.

4-Chlor-1-oxy-2-methyl-naphthalin, 4-Chlor-2-methyl-naphthol-(1) $C_{11}H_9OCl$, Formel IX. *B.* Beim Kochen von 2.3.4.4-Tetrachlor-2-methyl-tetralon-(1) mit überschüssigem Zinn(II)-chlorid und Eisessig (FRIES, LOHMANN, *B.* **54**, 2917). — Nadeln (aus Gasolin). F: 104,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin. Löst sich leicht in Natronlauge, schwerer in Sodalösung. — Das reine Produkt ist an der Luft haltbar. Wird durch Alkalien schnell in mißfarbene grüne und braune Produkte verwandelt. Liefert beim Kochen mit Eisen(III)-chlorid und Essigsäure, weniger gut bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd, salpetriger Säure, Chlor oder Salpetersäure 2-Methyl-naphthochinon-(1.4); mit überschüssigem Chlor entsteht 2.3.4.4-Tetrachlor-2-methyl-tetralon-(1) (FRIES, LOHMANN, *B.* **54**, 2913, 2918).

Acetat $C_{13}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_{10}H_5Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2-methyl-naphthol-(1), Acetanhydrid und Schwefelsäure (FRIES, LOHMANN, *B.* **54**, 2918). — Nadeln (aus Gasolin). F: 87°.

5-Brom-1-oxy-2-methyl-naphthalin, 5-Brom-2-methyl-naphthol-(1) $C_{11}H_9OBr$, Formel X auf S. 617. *B.* Beim Verkochen von diazotiertem 5-Brom-1-amino-2-methyl-naphthalin mit verd. Schwefelsäure (VESELÝ, KAPP, *R.* **44**, 374; *Chem. Listy* **18**, 248; *C.* **1924** II, 2751). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 78—79°.

6. ***4-Oxy-2-methyl-naphthalin, 3-Methyl-naphthol-(1)*** $C_{11}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (H 667). *B.* Aus 4-Amino-2-methyl-naphthalin durch Diazotieren und Verkochen (VESELÝ, KAPP, *R.* **44**, 370; *Chem. Listy* **18** [1924], 246). — Krystalle (aus Petroläther). F: 90—91°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung eine blauviolette Färbung.

7. ***6-Oxy-2-methyl-naphthalin, 6-Methyl-naphthol-(2)*** $C_{11}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Alkalischmelze des Natriumsalzes der 2-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(6) bei 280—300° (DZIEWOŃSKI, SCHOENÓWNA, WALDMANN, *B.* **58**, 1213). Aus 6-Amino-2-methyl-naphthalin durch Diazotieren und Verkochen (VESELÝ, KAPP, *R.* **44**, 365; *Chem. Listy* **18**, 204; *C.* **1924** II, 2750). — Nadeln (aus Benzin). F: 128—129° (Dz., SCH., W.), 125,5° (V., K.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin, sehr schwer löslich in heißem Wasser (Dz., SCH., W.). — Gibt mit Natriumnitrit bei Gegenwart von Zinkchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung 5-Nitroso-6-oxy-2-methyl-naphthalin (Syst. Nr. 674) (Dz., SCH., W.). Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak und Ammoniumsulfit im Rohr auf 150° 6-Amino-2-methyl-naphthalin (Dz., SCH., W., *B.* **58**, 1216). Kuppelt mit Diazoverbindungen unter Bildung roter Farbstoffe (V., K.; Dz., SCH., W.). — Gibt mit Eisenchlorid in der Wärme eine olivgrüne Färbung, mit Chloroform und Kalilauge zunächst eine dunkelblaue, dann eine grüne Färbung (Dz., SCH., W.).

6-Methoxy-2-methyl-naphthalin, 6-Methyl-naphthol-(2)-methyläther $C_{12}H_{12}O = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von 6-Oxy-2-methyl-naphthalin mit Dimethylsulfat in ca. 20%iger Natronlauge im geschlossenen Gefäß (DZIEWOŃSKI, SCHOENÓWNA, WALDMANN, *B.* **58**, 1214). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 78—79°. Riecht charakteristisch und angenehm. Sehr leicht löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln.

5-Nitro-6-oxy-2-methyl-naphthalin, 1-Nitro-6-methyl-naphthol-(2) $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 5-Nitroso-6-oxy-2-methyl-naphthalin (Syst. Nr. 674) mit Salpetersäure (DZIEWOŃSKI, SCHOENÓWNA, WALDMANN, *B.* **58**, 1215). — Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 81—82°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

8. ***8-Oxy-2-methyl-naphthalin, 7-Methyl-naphthol-(1)*** $C_{11}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2-Brom-7-methyl-tetralon-(1) mit wasserfreiem Diäthylanilin, neben 7-Methyl-tetralon-(1) (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* **56**, 625). Aus 8-Amino-2-methyl-naphthalin durch Diazotieren und Verkochen (VESELÝ, KAPP, *R.* **44**, 367; *Chem. Listy* **18**, 244; *C.* **1924** II, 2750). — Krystalle (aus Benzin oder aus Petroläther + Benzol). F: 107—108° (V., KAPP), 109° (KR., SCH.). Kp_{12}: 158—159° (KR., SCH.). — Gibt mit 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz in alkal. Lösung eine blaue bis violette Färbung, die auf Zusatz von Säure in Rot umschlägt (KR., SCH.; V., KAPP).

9. ***2-Oxymethyl-naphthalin, β-Naphthyl-carbinol*** $C_{11}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (H 668). *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von β-Naphthonitril in Gegenwart von Nickelkatalysator in einem Gemisch von Wasser, Alkohol und Essigester (RUPE, BECHERER, *Helv.* **6**, 891). — F: 80°. Kp_{12}: 178°.

2-Äthoxymethyl-naphthalin, Äthyl-β-naphthylmethyl-äther $C_{13}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Umsetzung von 2-Brommethyl-naphthalin mit Natriummalonester in siedendem Alkohol (F. MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1855). — Kp_{13}: 148—151°.

2-Phenoxymethyl-naphthalin, Phenyl-β-naphthylmethyl-äther $C_{17}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Brommethyl-naphthalin beim Kochen mit Phenol in alkoh. Kalilauge (SCHORIGIN, *B.* **59**, 2509). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115—116°. Schwer löslich in Äther und Alkohol. — Liefert bei längerem Erhitzen mit Natrium für sich oder in Toluol im Rohr auf 100° 2-Methyl-naphthalin, Phenol, wenig Phenyl-β-naphthyl-carbinol und sehr wenig 1.2-Di-β-naphthyl-äthan (SCH., *B.* **59**, 2513).

2-o-Kresoxymethyl-naphthalin, o-Tolyl-β-naphthylmethyl-äther $C_{18}H_{16}O = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brommethyl-naphthalin beim Kochen mit o-Kresol

in alkoh. Kalilauge (SCHORIGIN, *B.* **59**, 2509). — Krystalle. F: 94—95°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzin. — Liefert bei längerem Erhitzen mit Natrium im Rohr auf 100° 1.2-Di-β-naphthyl-äthan, 2-Methyl-naphthalin, o-Kresol und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 129—130° (SCH., *B.* **59**, 2513).

3. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{12}O$.

1. ***2-Oxy-1-äthyl-naphthalin, 1-Äthyl-naphthol-(2)*** $C_{12}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Acetyl-naphthol-(2) beim Erwärmen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (FRIES, ENGEL, *A.* **439**, 243). — Nadeln (aus Benzin). F: 105°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in Benzin, sehr schwer in Wasser. Löslich in verd. Natronlauge, fast unlöslich in Sodalösung. — Verflüssigt sich beim Aufbewahren an der Luft unter Verfärbung. Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Eisessig 6-Brom-1-äthyl-naphthol-(2), bei gleichzeitigem Zusatz von Natriumacetat 1-Brom-2-oxo-1-äthyl-1.2-dihydro-naphthalin.

C_2H_5 · OH

2-Acetoxy-1-äthyl-naphthalin $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 53° (FRIES, ENGEL, *A.* **439**, 243).

6-Brom-2-oxy-1-äthyl-naphthalin, 6-Brom-1-äthyl-naphthol-(2) $C_{12}H_{11}OBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Äthyl-naphthol-(2) beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Eisessig (FRIES, ENGEL, *A.* **439**, 243). Entsteht aus 1-Brom-2-oxo-1-äthyl-1.2-dihydro-naphthalin beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Eisessig oder bei kürzerer Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig (F., E., *A.* **439**, 244). — Nadeln (aus Benzin). F: 109°. Löslich in Eisessig, Benzol und Äther, ziemlich schwer löslich in Wasser. — Die äther. Lösung liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig unter Kühlung 6-Brom-1-nitro-2-oxo-1-äthyl-1.2-dihydro-naphthalin (Syst. Nr. 648).

C_2H_5 · OH Br

6-Brom-2-acetoxy-1-äthyl-naphthalin $C_{14}H_{13}O_2Br = C_2H_5 \cdot C_{10}H_5Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben geringeren Mengen 6-Brom-1-äthyl-naphthol-(2) bei längerem Aufbewahren von 1-Brom-2-oxo-1-äthyl-1.2-dihydro-naphthalin mit einer konz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (FRIES, ENGEL, *A.* **439**, 244). — Blättchen (aus Benzin). F: 138°.

2. ***1-[α-Oxy-äthyl]-naphthalin, Methyl-α-naphthyl-carbinol, α-[α-Naphthyl]-äthylalkohol, 1-α-Naphthyl-äthanol-(1)*** $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$.

a) ***Rechtsdrehendes Methyl-α-naphthyl-carbinol*** $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$. Ein Präparat mit $[\alpha]_D^{20}$: +11,1° gibt beim Behandeln mit Thionylchlorid linksdrehendes 1-[α-Chlor-äthyl]-naphthalin (E II 5, 467) (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 598).

b) ***Linksdrehendes Methyl-α-naphthyl-carbinol*** $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$ (E I 321). $[\alpha]_D^{20}$: —69,8° (Alkohol; c = 5) (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 598). — Ein Präparat mit $[\alpha]_D^{20}$: —35° gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform rechtsdrehendes 1-[α-Chlor-äthyl]-naphthalin (E II 5, 467).

c) ***Inaktives Methyl-α-naphthyl-carbinol*** $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$ (E I 321). F: 64° (BERGER, *Bl.* [3] **35** [1906], 338). — Bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol erhält man 1-Äthyl-x-dihydro-naphthalin (E II 5, 420) (DE POMMEREAU, *C. r.* **175**, 106).

Trichlormethyl-α-naphthyl-carbinol, β.β.β-Trichlor-α-[α-naphthyl]-äthylalkohol $C_{12}H_9OCl_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(CCl_3) \cdot OH$. *B.* Aus Chloral und α-Naphthylmagnesiumbromid (HÉBERT, *Bl.* [4] **27**, 53). — Kp_{22}: ca. 230° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Natriumcarbonat-Lösung α-Naphthyl-glykolsäure (Syst. Nr. 1088).

1-[α-Mercapto-äthyl]-naphthalin, α-[α-Naphthyl]-äthylmercaptan $C_{12}H_{12}S = C_{10}H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot SH$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Kochen von teilweise racemisiertem linksdrehendem Methyl-α-naphthyl-chlormethan ($[\alpha]_D^{20}$: —12,1°) mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 599). — Krystalle. $[\alpha]_D^{20}$: +9,2°.

b) Linksdrehende Form. Ein Präparat mit $[\alpha]_D^{20}$: —24,8° (Äther; c = 12) gibt bei der Oxydation mit Permanganat linksdrehende 1-[α-Naphthyl]-äthan-sulfonsäure-(1) (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 600).

3. ***1-[β-Oxy-äthyl]-naphthalin, β-[α-Naphthyl]-äthylalkohol, 1-α-Naphthyl-äthanol-(2)*** $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 668). Gibt bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol β-[x-Dihydro-naphthyl-(1)]-äthylalkohol (S. 561) (DE POMMEREAU, *C. r.* **175**, 105).

4. ***1-Oxy-2-äthyl-naphthalin, 2-Äthyl-naphthol-(1)*** $C_{12}H_{12}O$, Formel I. F: 70,5° (FRIES, LOHMANN, *B.* 54, 2915 Anm. 1). — Geht bei der Einw. von Oxydationsmitteln sehr leicht in Diäthyldinaphthon $O:C_{10}H_5(C_2H_5):C_{10}H_5(C_2H_5):O$ (Syst. Nr. 685) über.

4-Brom-1-oxy-2-äthyl-naphthalin, 4-Brom-2-äthyl-naphthol-(1) $C_{12}H_{11}OBr$, Formel II. Die gesättigte Lösung in Eisessig liefert bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) 2-Äthyl-naphthochinon-(1.4) (FRIES, EHLERS, *B.* 56, 1308).

I. (OH, ·C_2H_5) II. (OH, ·C_2H_5, Br) III. ($CH_2·OH$, ·CH_3) IV. (CH_3, ·$CH_2·OH$) V. (CH_3, ·OH, CH_3)

5. ***1¹-Oxy-1.2-dimethyl-naphthalin, 2-Methyl-1-oxymethyl-naphthalin, [2-Methyl-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{12}H_{12}O$, Formel III. *B.* Durch Einleiten von Formaldehyd in die äther. Lösung der Magnesiumverbindung aus 1-Brom-2-methyl-naphthalin (ZIEGLER, TIEMANN, *B.* 55, 3410). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 136—137°. — Phenylurethan. F: 127—128°.

6. ***2¹-Oxy-1.2-dimethyl-naphthalin, 1-Methyl-2-oxymethyl-naphthalin, [1-Methyl-naphthyl-(2)]-carbinol*** $C_{12}H_{12}O$, Formel IV. *B.* Aus α-Naphthylmethylmagnesiumchlorid und Formaldehyd-Gas in Äther (GILMAN, KIRBY, *Am. Soc.* 51, 3478). — Krystalle (aus Benzol). F: 121°. Kp_6: 167—170°. — Phenylurethan. F: 125°.

7. ***2-Oxy-1.4-dimethyl-naphthalin, 1.4-Dimethyl-naphthol-(2)*** $C_{12}H_{12}O$, Formel V.

Methyläther, 2-Methoxy-1.4-dimethyl-naphthalin $C_{13}H_{14}O = (CH_3)_2C_{10}H_5·O·CH_3$ (H 669).

H 669, Z. 25 v. o. statt „100 mm" lies „1000 mm".

8. ***1¹-Oxy-1.4-dimethyl-naphthalin, 4-Methyl-1-oxymethyl-naphthalin, [4-Methyl-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{12}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Magnesiumverbindung des 4-Brom-1-methylnaphthalins beim Einleiten von Formaldehyd in die äther. Lösung (ZIEGLER, TIEMANN, *B.* 55, 3409) oder beim Erhitzen mit Paraformaldehyd (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* 1927, 3102). — Nadeln (aus Benzol). F: 75° (SH., R.), 74—75° (Z., T.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther (Z., T.). — Phenylurethan. F: 103° (Z., T.).

($CH_2·OH$, CH_3)

9. ***6-Oxy-2.3-dimethyl-naphthalin, 6.7-Dimethyl-naphthol-(2)*** $C_{12}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kalischmelze von 2.3-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(6) (KRUBER, *B.* 62, 3047). — Prismen (aus Toluol). F: 160°.

(HO·, ·CH_3, ·CH_3)

4. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{14}O$.

1. ***1-[β-Oxy-propyl]-naphthalin, β-[α-Naphthyl]-isopropylalkohol, 2-Oxy-1-α-naphthyl-propan, 1-α-Naphthyl-propanol-(2)*** $C_{13}H_{14}O = C_{10}H_7·CH_2·CH(OH)·CH_3$.

1-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-naphthalin, 3-Chlor-2-oxy-1-α-naphthyl-propan $C_{13}H_{13}OCl = C_{10}H_7·CH_2·CH(OH)·CH_2Cl$. *B.* Aus Epichlorhydrin und α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther in der Wärme (FOURNEAU, TRÉFOUEL, *Bl.* [4] 43, 454). — Kp_{25}: 210°. — Gibt mit alkal. Natronlauge γ-[Naphthyl-(1)]-propylenoxyd.

2. ***4-Oxy-1-isopropyl-naphthalin, 4-Isopropyl-naphthol-(1)*** $C_{13}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Isopropyl-naphthalinsulfonsäure-(4) beim Schmelzen mit Kalilauge und wenig Wasser bei 240—255° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 743). — Nadeln (aus Hexahydrotoluol). F: 72°. Kp: 304—309°. — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Substanz, die in Chloroform mit rotvioletter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner, nach Rot umschlagender Farbe löslich ist.

($CH(CH_3)_2$, OH)

3. ***1-Oxy-2-isopropyl-naphthalin, 2-Isopropyl-naphthol-(1)*** $C_{13}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Isopropylnaphthalin-sulfonsäure-(1) bei der Kalischmelze bei 160° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 744). — Blättchen (aus Ligroin). F: 65—66°. —

(OH, ·$CH(CH_3)_2$)

Färbt sich an der Luft rotbraun. Mit Eisenchlorid in Alkohol entsteht ein dunkelroter Farbstoff, der in Äther mit rotvioletter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich ist.

1-Methoxy-2-isopropyl-naphthalin, 2-Isopropyl-naphthol-(1)-methyläther $C_{14}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Isopropyl-naphthol-(1) beim Behandeln mit Dimethylsulfat (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 745). — Kp_{50-55}: 217—222°. — Liefert beim Kochen mit 5%iger Salpetersäure 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und 1-Methoxy-naphthoesäure-(2).

5. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{16}O$.

1. ***1.1-Dimethyl-4-phenyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)*** $C_{14}H_{16}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{C_6H_5}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}$.

1-Methyl-1-trichlormethyl-4-phenyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) $C_{14}H_{13}OCl_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{C_6H_5}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CCl_3}$. *B.* Aus 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und Phenylmagnesiumbromid (ZINCKE, NASSAUER bei v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* **55**, 2171, 2182). — Nadeln (aus Methanol oder Schwerbenzin). F: 120—121°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich nach mehrwöchigem Aufbewahren. Liefert beim Schütteln mit kalter konzentrierter Ameisensäure und Destillieren des entstandenen zersetzlichen Öls unter vermindertem Druck geringe Mengen 4-Äthyl-diphenyl (v. AU., J.). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in Eisessig und folgenden Zersetzung mit Wasser erhält man 2-Methyl-4-phenyl-benzoesäure (Z., N.).

2. ***2-Oxy-1.4-dimethyl-7-äthyl-naphthalin, 1.4-Dimethyl-7-äthyl-naphthol-(2)*** $C_{14}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von Artemisiasäure (Syst. Nr. 1088) mit Kaliumhydroxyd (BERTOLO, *G.* **56**, 857). — Krystalle (aus Äther). F: 126°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Chloroform und anderen wasserfreien Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilaugen.

[Formel: Naphthalin mit CH_3 (oben), $\cdot OH$, CH_3 (unten), $C_2H_5\cdot$]

2-Methoxy-1.4-dimethyl-7-äthyl-naphthalin, 1.4-Dimethyl-7-äthyl-naphthol-(2)-methyläther $C_{15}H_{18}O = C_2H_5\cdot C_{10}H_4(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.4-Dimethyl-7-äthyl-naphthol-(2) mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung unter 1000 mm Druck (BERTOLO, *G.* **56**, 858). — Blättchen (aus Alkohol). F: 72°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

6. 2-Oxy-1.3.5-triallyl-benzol, 2.4.6-Triallyl-phenol $C_{15}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel (E I 322).

$D_4^{12,6}$: 0,9801 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). $n_\alpha^{12,6}$: 1,5396; $n_D^{12,6}$: 1,5445; $n_\beta^{12,6}$: 1,5578; $n_\gamma^{12,6}$: 1,5694.

[Formel: $CH_2\cdot CH:CH_2$; $\cdot OH$; $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot$; $\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$]

7. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{20}O$.

1. ***3 (oder 7)-Oxy-1.6-diisopropyl-naphthalin, 4.7 (oder 3.8)-Diisopropyl-naphthol-(2)*** $C_{16}H_{20}O$, Formel I oder II. *B.* Aus 1.6-Diisopropyl-naphthalinsulfonsäure-(3 oder 7) durch Kalischmelze bei 310—320° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 749). — Krystalle. F: 90°. $Kp_{ca.\,15}$: 224—230°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Methyläther $C_{17}H_{22}O = [(CH_3)_2CH]_2C_{10}H_5\cdot O\cdot CH_3$. Tafeln (aus Methanol). F: 59° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 749). — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird außer Methyl auch Isopropyl abgespalten.

I. [Formel: Naphthalin mit $CH(CH_3)_2$, $(CH_3)_2CH\cdot$, $\cdot OH$]
II. [Formel: Naphthalin mit $CH(CH_3)_2$, $HO\cdot$, $(CH_3)_2CH\cdot$]
III. [Formel: $H_2C—C(CH_3)—C\cdot C_6H_4\cdot OH$; $C(CH_3)_2$; $H_2C—CH——CH$]

2. ***1.7.7-Trimethyl-2-[4-oxy-phenyl]-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)*** $C_{16}H_{20}O$, Formel III.

1.7.7-Trimethyl-2-[4-methoxy-phenyl]-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2), Anisylcamphen $C_{17}H_{22}O = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}{\|\ CH}$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von überschüs-

sigem [4-Methoxy-phenyl]-magnesiumbromid auf Campher in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Säure (LEDUC, *C. r.* **180**, 1502). — Plättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Äther oder Ligroin). F: 85°. Kp_{20}: 178—180°. Leicht löslich in Petroläther, löslich in siedendem Alkohol. — Entfärbt Brom-Lösung unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

8. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{24}O$.

1. ***8-Oxy-2.6-dimethyl-10-phenyl-decen-(2)-in-(9), 2.6-Dimethyl-10-phenyl-decen-(2)-in-(9)-ol-(8)*** $C_{18}H_{24}O = C_6H_5\cdot C\colon C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\colon C(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylacetylenmagnesiumbromid und d-Citronellal unter Eiskühlung, neben Isopulegol (RUPE, RINDERKNECHT, *A.* **442**, 66). — Grünlichgelbes zähflüssiges Öl. Kp_{10}: 203—204° (RU., RI.). D^{20}: 0,9547 (RU., RI.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Ameisensäure (RU., RI.). $[\alpha]_D^{20}$: +6,35° (RU., RI.). Rotationsdispersion: RU., RI.; RI., *Helv.* **8**, 184. — Addiert in Chloroform-Lösung sofort 4 Atome Brom; weiteres Brom wird nun langsam aufgenommen (RU., RI.). Bei der Einw. von Phosphortribromid entstehen Brom und Phosphor enthaltende Produkte (RU., RI.). Bei der Destillation über Aluminiumphosphat unter vermindertem Druck bei 210—240° bilden sich 2.6-Dimethyl-10-phenyl-decadien-(2.7)-in-(9), Phenylacetylen und ein menthonartig riechendes Öl (RU., RI.).

2. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-phenylacetylenyl-cyclohexanol-(2), 2-Phenylacetylenyl-p-menthanol-(2)*** $C_{18}H_{24}O =$
$CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 & CH_2\\ C(OH)(C\colon C\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Tetrahydrocarvon durch Einw. von Phenylacetylen-magnesiumbromid in absol. Äther (RUPE, *A.* **459**, 213). — Gelbliches dickflüssiges Öl. Kp_{10}: 185—186°. D_4^{20}: 0,9920. $[\alpha]_D^{20}$: —12,6°. Rotationsdispersion bei 20°: RUPE. — Liefert beim Kochen mit verkupfertem Zink in Alkohol 1-Methyl-4-isopropyl-2-styryl-cyclohexanol-(2). Gibt beim Erhitzen mit der 5-fachen Menge Ameisensäure oder bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in Eisessig ω-[2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden]-acetophenon.

3. ***1.7.7-Trimethyl-2-styryl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2-Styryl-borneol*** $C_{18}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Phenylacetylenyl-borneol beim Behandeln mit 1 Mol Wasserstoff in verd. Essigester bei Gegenwart von Nickel (RUPE, *A.* **436**, 185, 194). — Konnte nicht ganz rein erhalten werden. Kp_{11}: 183—186°; $Kp_{0,1}$: 106—107°. D_4^{20}: 1,001. $[\alpha]_D$: —60,1° (unverdünnt), —101,7° (Benzol; p = 10); Rotationsdispersion der reinen Substanz und der Lösung in Benzol: R., *A.* **436**, 191.

$H_2C—C(CH_3)—C(OH)\cdot CH\colon CH\cdot C_6H_5$
$C(CH_3)_2$
$H_2C—CH——CH_2$

4. ***11-Oxy-1.2.3.4.5.6.7.8.9.10.17.18-dodekahydro-naphthacen(?), 2.3-Tetramethylen-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthranol-(9)***, Oktahydro-tetralanthranol $C_{18}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 2.3-Tetramethylen-anthrachinon in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 180—190° unter Druck bis zur Aufnahme von 13 Wasserstoff-Atomen (v. BRAUN, BAYER, FIESER, *A.* **459**, 303). — Einheitlichkeit fraglich. Krystalle (aus Ligroin). F: 129—130°. — Liefert mit Permanganat Pyromellitsäure.

OH
$H_2C—CH_2—C—CH_2—CH—CH_2—CH_2$ (?)
$H_2C—CH_2—C—CH_2—CH—CH_2—CH_2$

9. Ergosterin $C_{28}H_{44}O$, s. nebenstehende Formel, sowie Isomere und Derivate, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

CH_3
$CH\cdot CH\colon CH\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2$
H_3C CH_3
$H_2C—CH_2—C—CH—CH_2$
H_3C
$H_2C—CH_2—C—CH—C—CH——CH_2$
$HO\cdot HC—CH_2—C═CH—CH$

10. Lupeol $C_{31}H_{50}O = C_{31}H_{49}\cdot OH$ (H 671; E I 323) s. unter der Formel $C_{30}H_{50}O$, S. 571.

[GAEDE]

8. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O$.

1. ***2-Oxy-diphenyl. 2-Phenyl-phenol*** $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 672; E I 323). *B.* Aus Diphenylenoxyd beim Erhitzen mit Natrium unter Rühren auf 200° (Ges. f. Teerverwertung, H. WEISSGERBER, U. WEISSGERBER, SCHULZKE, D.R.P. 492064; *C.* **1930** I, 3357; *Frdl.* **16**, 341). — Reinigung des Handelsprodukts durch Umkrystallisieren aus Petroläther: v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 3668. — F: 58° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **477**, [1930], 123). Extrahierbarkeit von 2-Oxy-diphenyl aus alkal. Lösungen durch Äther: VAVON, ZAHARIA, *C. r.* **187**, 347. Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: LEY, *Ph. Ch.* **94**, 422; KUBOTA, FUJIMURA, AKASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **2**, 191; *C.* **1925** II, 469; TSUZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 82; *C.* **1927** I, 2651; **1928** I, 63; in Natriumäthylat-Lösung: LEY. Die alkal. Lösung fluoresciert blau (LEY). — Liefert bei der Hydrierung in Eisessig bei Gegenwart von Platinschwarz (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **22**, 228; *C.* **1924** II, 835; VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* **186**, 703) oder Platinoxyd (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **477**, 123) cis-1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) (S. 95). Bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickelsalzen unter 25 Atm. Druck bei 210—220° entstehen je nach den Bedingungen Dicyclohexyl und ein Gemisch von cis- und trans-1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) oder 1-Phenyl-cyclohexanol-(2) und 1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) (v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 3668). Beim Erwärmen mit Brom in Eisessig erhält man je nach den Mengenverhältnissen 3.5-Dibrom-2-oxy-diphenyl oder 3.5.4'-Tribrom-2-oxy-diphenyl (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 102). Gibt bei 7-tägigem Aufbewahren mit ca. 4 Mol Formaldehyd-Lösung in verd. Natronlauge 2-Oxy-3.5-bis-oxymethyl-diphenyl (v. AU., W.). 2-Oxy-diphenyl kuppelt in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid je nach der angewandten Menge zu 5-Benzolazo-2-oxy-diphenyl oder 3.5-Bis-benzolazo-2-oxy-diphenyl (v. AU., W.).

2-Methoxy-diphenyl $C_{13}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 672; E I 324). Kp_{13}: 150° (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 14, 18). $D_4^{20,5}$: 1,0233; $n_\alpha^{20,5}$: 1,5641; $n_{He}^{20,5}$: 1,5709; $n_\beta^{20,5}$: 1,5885; $n_\gamma^{20,5}$: 1,6046 (v. AU., H.). — Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad 6-Methoxy-3-acetyl-diphenyl (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 104).

2-Allyloxy-diphenyl $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 2-Oxy-diphenyl und Allylbromid in Natriumäthylat-Lösung (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 107). — Öl. $Kp_{12,5}$: 166—167°. $D_4^{20,9}$: 1,0601. $n_\alpha^{20,9}$: 1,5891; $n_{He}^{20,9}$: 1,5961; $n_\beta^{20,9}$: 1,6136. — Geht bei 250—300° in 2-Oxy-3-allyl-diphenyl über.

2-Acetoxy-diphenyl, o-Diphenylylacetat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 672). *B.* Aus 2-Oxy-diphenyl, Eisessig und Phosphoroxychlorid (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 105). — F: 62,5—63°. Kp_{15}: 164—165°. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130° 6-Oxy-3-acetyl-diphenyl und 2-Oxy-3-acetyl-diphenyl.

2-Chloracetoxy-diphenyl, o-Diphenylyl-chloracetat $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei gelindem Kochen von 2-Oxy-diphenyl mit Chloressigsäure (v. AUWERS, BAUM, LORENZ, *J. pr.* [2] **115**, 105). — Gelbliches Öl. Kp_{20}: 198—200°. — Gibt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130° eine Verbindung $C_{28}H_{20}O_4$ (s. u.) und andere Produkte.

Verbindung $C_{28}H_{20}O_4$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von o-Diphenylylchloracetat mit Aluminiumchlorid auf 130° (v. AUWERS, BAUM, LORENZ, *J. pr.* [2] **115**, 106). — Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 275°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Laugen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2-Propionyloxy-diphenyl, o-Diphenylylpropionat $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-diphenyl mit Propionylchlorid auf 130° (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 111). — Öl. Kp_{12}: 168—169°. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120° 6-Oxy-3-propionyl-diphenyl und (nicht rein erhaltenes) 2-Oxy-3-propionyl-diphenyl.

[o-Diphenylyl-oxy]-fumarsäure $C_{16}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO_2H$ (E I 324). Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 8-Phenyl-chromon-carbonsäure-(2) (WATSON, *Soc.* **109** [1916], 305).

3.5-Dibrom-2-oxy-diphenyl $C_{12}H_8OBr_2$, Formel I auf S. 624. *B.* Beim Erwärmen von 2-Oxy-diphenyl mit der berechneten Menge Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 102). — Nadeln (aus Petroläther). F: 56—57°. — Löst sich in 1n-Natronlauge; wird durch 2n-Natronlauge in eine amorphe Substanz verwandelt. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Aceton Benzoesäure.

3.5.4'-Tribrom-2-oxy-diphenyl $C_{12}H_7OBr_3$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 2-Oxy-diphenyl mit der berechneten Menge Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (v. Auwers, Wittig, *J. pr.* [2] **108**, 103). — Nadeln (aus Eisessig). F: 151—152°. Leicht löslich in Benzol,

I. (HO, Br; Br) II. (Br; HO, Br; Br) III. (Br; CH_3·O, Br; Br)

ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, schwer in Petroläther. — Löst sich in kalter 1n-Natronlauge und wird beim Ansäuern unverändert gefällt; mit 2n-Natronlauge entsteht sofort ein rotes amorphes Produkt. Wird durch Permanganat in wäßr. Aceton zu 4-Brom-benzoesäure oxydiert.

3.5.4'-Tribrom-2-methoxy-diphenyl $C_{13}H_9OBr_3$, Formel III. *B.* Aus 3.5.4'-Tribrom-2-oxy-diphenyl und Dimethylsulfat in verd. Alkalilauge (v. Auwers, Wittig, *J. pr.* [2] **108**, 103). — Prismen (aus Alkohol). F: 98—98,5°.

2. ***3-Oxy-diphenyl, 3-Phenyl-phenol*** $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 673). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: Kubota, Fujimura, Akashi, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **2**, 191; *C.* **1925** II, 469.

5-Chlor-3-äthoxy-diphenyl $C_{14}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot C_6H_3Cl^5(O \cdot C_2H_5)^3$. Verbindung mit 5-Brom-3-äthoxy-diphenyl s. u.

5-Brom-3-oxy-diphenyl $C_{12}H_9OBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.5.5-Tribrom-1-phenyl-cyclohexanon-(3) auf dem Wasserbad (Hinkel, Hey, *Soc.* **1928**, 1203). Beim Diazotieren von 5-Brom-3-amino-diphenyl in 80%iger Schwefelsäure und folgenden Kochen der Diazoniumsalz-Lösung (Hi., Hey, *Soc.* **1928**, 1839). — Öl. Kp_{11}: 208—210°. — Das Benzoat schmilzt bei 108°.

(OH; Br)

5-Brom-3-äthoxy-diphenyl $C_{14}H_{13}OBr = C_6H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Brom-3-oxy-diphenyl mit alkoh. Salzsäure (Hinkel, Hey, *Soc.* **1928**, 1203). Neben anderen Produkten bei kurzem Erhitzen von 5-Chlor-4.5-dibrom-1-phenyl-cyclohexanol-(3) oder von 4.5.5-Tribrom-1-phenyl-cyclohexanon-(3) mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (Hi., Hey.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 70—71°.

Verbindung von 5-Brom-3-äthoxy-diphenyl mit 5-Chlor-3-äthoxy-diphenyl $C_{14}H_{13}OBr + C_{14}H_{13}OCl$. *B.* Neben anderen Produkten bei kurzem Erhitzen von 5-Chlor-4.5-dibrom-1-phenyl-cyclohexanon-(3) mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (Hinkel, Hey, *Soc.* **1928**, 1204). — Nadeln (aus Alkohol). F: 68—69°.

4.5-Dibrom-3-oxy-diphenyl $C_{12}H_8OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 4.5.5-Tribrom-1-phenyl-cyclohexanon-(3) für sich oder mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (Hinkel, Hey, *Soc.* **1928**, 1203). Durch Verseifung von 4.5-Dibrom-3-acetamino-diphenyl mit konz. Salzsäure, Diazotieren in Schwefelsäure und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (Hi., Hey, *Soc.* **1928**, 1840). — Nadeln (aus Petroläther). F: 81°.

(OH; Br; Br)

3. ***4-Oxy-diphenyl, 4-Phenyl-phenol*** $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 674). *B.* Zur Bildung aus 4-Amino-diphenyl durch Diazotieren und Einleiten von Wasserdampf nach Kaiser (*A.* **257**, 101) vgl. Raiford, Colbert, *Am. Soc.* **47**, 1456; Banús, Guiteras, *An. Soc. españ.* **21**, 127; *C.* **1923** III, 1408. Zur Bildung aus Phenol und Benzoldiazoniumsulfat-Lösung nach Norris, Macintire, Corse (*Am.* **29**, 123) vgl. R., C. — F: 163—165° (Ba., Gui.). Kp: 312° (v. Auwers, Harres, *Ph. Ch.* [A] **143**, 19). Schwer löslich in siedendem Petroläther (Raiford, Colbert, *Am. Soc.* **47**, 1456). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: Kubota, Fujimura, Akashi, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **2**, 191; *C.* **1925** II, 469; Tsuzuki, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 82; *C.* **1927** I, 2651; **1928** I, 63. — 4-Oxy-diphenyl gibt bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig nach Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff 4-Cyclohexyl-phenol, nach Aufhören der Wasserstoffaufnahme cis-1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(4) (S. 96) (Ranedo, León, *An. Soc. españ.* **22**, 227; *C.* **1924** II, 835). Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Brom in Chloroform 3-Brom-4-oxy-diphenyl; mit 2 Mol oder 2,5 Mol Brom entsteht 3.5-Dibrom-4-oxy-diphenyl (Bell, Robinson, *Soc.* **1927**, 1132; Raiford, Colbert, *Am. Soc.* **47**, 1456). Gibt bei der Einw. von Quecksilber(II)-acetat-Lösung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Brom in Essigsäure 3.5.4'-Tribrom-4-oxy-diphenyl (Bell, *Soc.* **1928**, 2778). Beim Erwärmen mit Natriumnitrit und Wasserstoffperoxyd in Eisessig entsteht 3-Nitro-4-oxy-diphenyl (Bell, Kenyon, *Soc.* **1926**, 3047). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,24) oder besser mit Salpetersäure (D: 1,52)

in Eisessig 3.5-Dinitro-4-oxy-diphenyl (BANÚS, GUITERAS, *An. Soc. españ.* **21**, 127; *C.* **1923** III, 1408). Gibt beim Kochen mit Chloroform und verd. Natronlauge 4-Oxy-3-formyl-diphenyl (BELL, KEN.). Beim Behandeln mit Diazobenzol in verd. Natronlauge unter Kühlung erhält man 3-Benzolazo-4-oxy-diphenyl (BELL, KEN.).

4-Methoxy-diphenyl $C_{13}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 674). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Jodbenzol und 4-Jod-anisol mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in methylalkoholischer Kalilauge (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **62**, 2619). — F: 89° (B., SCH.). Kp_{10}: 157° (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 14, 18). $D_4^{100,1}$: 1,0278; $n_\alpha^{100,1}$: 1,5744; $n_{He}^{100,1}$: 1,5821; $n_\beta^{100,1}$: 1,6020; $n_\gamma^{100,1}$: 1,6212 (v. AU., H.). — Gibt bei der Nitrierung mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,5) in Essigsäureanhydrid ein Gemisch von ca. 80% 3-Nitro-4-methoxy-diphenyl und ca. 15% 4′-Nitro-4-methoxy-diphenyl; bei weiterer Einw. von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,42) in Essigsäureanhydrid entsteht 3.4′-Dinitro-4-methoxy-diphenyl (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 3047).

Verbindungen mit Aluminiumbromid: $3C_{13}H_{12}O + 2\,AlBr_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-diphenyl und Aluminiumbromid in wasserfreiem Ligroin (PFEIFFER, HAACK, *A.* **460**, 169). Blättchen. Liefert beim Erhitzen mit wenig Benzol und folgenden Zersetzen mit Wasser 4-Oxy-diphenyl. — $3C_{13}H_{12}O + 2AlBr_3 + C_6H_6$. Krystalle (aus Benzol + Ligroin) (PF., H.).

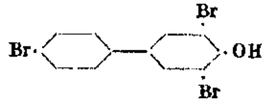
4′-Chlor-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_9OCl = C_6H_4Cl \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4′-Chlor-4-amino-diphenyl beim Diazotieren und Verkochen (ANGELETTI, GATTI, *G.* **58**, 633). — Krystalle (aus Petroläther). F: 146—147°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und Aceton, schwer löslich in Petroläther und Wasser.

3-Brom-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_9OBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-diphenyl und 1 Mol Brom in Chloroform in der Wärme (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1132). — Nadeln (aus Chloroform-Petroläther). F: 96° (B., R.). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure in essigsaurer Lösung 3.5-Dinitro-4-oxy-diphenyl, 5-Brom-3-nitro-4-oxy-diphenyl und geringe Mengen 5-Brom-3.4′-dinitro-4-oxy-diphenyl (B., R.). Gibt beim Behandeln mit Quecksilber(II)-acetat in wäßrig-alkoholischer Essigsäure 5-Brom-3-acetoxy-mercuri-4-oxy-diphenyl (BELL, *Soc.* **1928**, 2778).

4′-Brom-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_9OBr = C_6H_4Br \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren von 4′-Brom-4-amino-diphenyl und Verkochen (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1131; ANGELETTI, GATTI, *G.* **58**, 634). — Tafeln (aus Alkohol). F: 164—166° (B., R.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und Toluol, schwer in Petroläther und Wasser (A., G.). — Gibt bei der Einw. von 1 Mol Brom in warmem Chloroform 3.4′-Dibrom-4-oxy-diphenyl; mit 2 Mol Brom in Chloroform entsteht 3.5.4′-Tribrom-4-oxy-diphenyl (B., R.).

3.4′-Dibrom-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_8OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′-Brom-4-oxy-diphenyl und 1 Mol Brom in warmem Chloroform (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1131). — Krystalle (aus Chloroform und Petroläther). F: 117°. — Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,4) in warmem Eisessig 5.4′-Dibrom-3-nitro-4-oxy-diphenyl.

3.5-Dibrom-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_8OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Oxy-diphenyl mit 2 Mol Brom in Chloroform in der Wärme (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1132) oder mit 2,5 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* **47**, 1456). — Nadeln (aus Chloroform-Petroläther), Prismen (aus Ligroin). F: 96° (RAI., CO.). — Liefert bei der Bromierung in Chloroform 3.5.4′-Tribrom-4-oxy-diphenyl (B., R.). Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in starker Essigsäure 5-Brom-3-nitro-4-oxy-diphenyl und 3.5-Dinitro-4-oxy-diphenyl (B., R.; vgl. a. RAI., CO.).



3.5.4′-Tribrom-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_7OBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′-Brom-4-oxy-diphenyl und 2 Mol Brom in Chloroform (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1131). Bei der Bromierung von 3.5-Dibrom-4-oxy-diphenyl in Chloroform (B., R.). Bei der Einw. von Brom auf 5-Brom-3-acetoxymercuri-4-oxy-diphenyl (Syst. Nr. 2350) oder auf das Mercurierungsprodukt von 4-Oxy-diphenyl in Essigsäure (BELL, *Soc.* **1928**, 2778). — Nadeln (aus Chloroform). F: 159° (B., R.). — Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit in heißer Essigsäure 5.4′-Dibrom-3-nitro-4-oxy-diphenyl (B., R.).

4′-Jod-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_9OI = C_6H_4I \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4′-Jod-4-amino-diphenyl beim Diazotieren und Verkochen (ANGELETTI, GATTI, *G.* **58**, 632). Beim Diazotieren von 4′-Amino-4-oxy-diphenyl und Behandeln des Diazoniumsalzes mit Kaliumjodid (A., G.). —

Hellgelbe Nadeln (durch Sublimation). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Aceton, schwer in Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser.

3-Nitro-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der von LATSCHINOW (Ж. 5, 58; *B.* 6, 195) als x-Nitro-4-oxy-diphenyl (H 674) beschriebenen Verbindung zu (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* 47, 1454). — *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-diphenyl mit Natriumnitrit und Wasserstoffperoxyd in Eisessig (BELL, KENYON, *Soc.* 1926, 3047). Beim Erwärmen von 4-Oxy-diphenyl mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,2) in Eisessig auf dem Wasserbad (RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* 47, 1457). — Krystalle (aus Äther). F: 66° (R., C.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (R., C.).

3-Nitro-4-methoxy-diphenyl $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben 4'-Nitro-4-methoxy-diphenyl bei der Einw. von 1 Mol Salpetersäure (D: 1,5) auf 4-Methoxy-diphenyl in Essigsäureanhydrid (BELL, KENYON, *Soc.* 1926, 3047). Beim Kochen von 3-Nitro-4-oxy-diphenyl mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Xylol (B., K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91—92°. — Liefert bei der Einw. von warmer Salpetersäure (D: 1,42) in Essigsäureanhydrid 3.4'-Dinitro-4-methoxy-diphenyl.

4'-Nitro-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Die von SCHMIDT, SCHULTZ (*A.* 207, 347) als 4'-Nitro-4-oxy-diphenyl beschriebene Verbindung (H 674) ist als 3.4'-Dinitro-4-oxy-diphenyl (S. 627) erkannt worden (BELL, KENYON, *Soc.* 1926, 3046). — *B.* 4'-Nitro-4-oxy-diphenyl entsteht beim Diazotieren von 4'-Nitro-4-amino-diphenyl in verd. Salzsäure, nachfolgenden Behandeln mit verd. Schwefelsäure und Zersetzen des Diazoniumsulfats mit Wasserdampf (BELL, KENYON, *Soc.* 1926, 3048). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 203° (B., K.). — Gibt bei der Einw. von 1 Mol Brom in siedendem Chloroform 3-Brom-4'-nitro-4-oxy-diphenyl (B., ROBINSON, *Soc.* 1927, 1133), beim Kochen mit überschüssigem Brom in Chloroform 3.5-Dibrom-4'-nitro-4-oxy-diphenyl(?) (B., K.). Beim Behandeln mit einem geringen Überschuß von Natriumnitrit in warmer Essigsäure entsteht 3.4'-Dinitro-4-oxy-diphenyl (B., K.).

4'-Nitro-4-methoxy-diphenyl $C_{13}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben überwiegenden Mengen 3-Nitro-4-methoxy-diphenyl bei der Einw. von 1 Mol Salpetersäure (D: 1,5) auf 4-Methoxy-diphenyl in Essigsäureanhydrid (BELL, KENYON, *Soc.* 1926, 3048). Aus 4'-Nitro-4-oxy-diphenyl und Dimethylsulfat in heißer verdünnter Kalilauge (B., K.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. — Gibt beim Behandeln mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,42) in Essigsäureanhydrid 3.4'-Dinitro-4-methoxy-diphenyl.

x-Nitro-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_9O_3N = O_2N \cdot C_{12}H_8 \cdot OH$ von LATSCHINOW (H 674) wurde von RAIFORD, COLBERT (*Am. Soc.* 47, 1454) als 3-Nitro-4-oxy-diphenyl (s. o.) erkannt.

4'-Fluor-2-nitro-4-methoxy-diphenyl $C_{13}H_{10}O_3NF$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 17-stdg. Kochen von 4.4'-Difluor-2-nitro-diphenyl mit 2 Mol methylalkoholischer Kalilauge (SCHIEMANN, ROSELIUS, *B.* 64 [1931], 1336; vgl. SCH., BOLSTAD, *B.* 61, 1403; SCH., *Ch. Z.* 52, 754). — Gelbe Nadeln (aus Methanol oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 84° (SCH., B.; SCH., R.). Mit Wasserdampf destillierbar (SCH., R.).

5-Brom-3-nitro-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_8O_3NBr$, Formel I. *B.* Neben anderen Produkten aus 3-Brom-4-oxy-diphenyl und Salpetersäure in Eisessig (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 1132). Neben 3.5-Dinitro-4-oxy-diphenyl aus 3.5-Dibrom-4-oxy-diphenyl und Natriumnitrit in Eisessig und wenig Wasser (B., R.). — Goldgelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 76°. Löslich in Chloroform.

3-Brom-4'-nitro-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_8O_3NBr$, Formel II. *B.* Aus 4'-Nitro-4-oxy-diphenyl und Brom in siedendem Chloroform (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 1133). — Blaßgelbes Krystallpulver (aus verd. Essigsäure). F: 132°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure in warmer essigsaurer Lösung 5-Brom-3.4'-dinitro-4-oxy-diphenyl.

I. (NO₂, OH, Br) II. O_2N (Br, OH) III. Br (NO₂, OH, Br)

5.4'-Dibrom-3-nitro-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_7O_3NBr_2$, Formel III. *B.* Aus 3.4'-Dibrom-4-oxy-diphenyl und Salpetersäure (D: 1,4) in warmem Eisessig (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 1131). Aus 3.5.4'-Tribrom-4-oxy-diphenyl und Natriumnitrit in warmem Eisessig (B., R., *Soc.* 1927, 1132). — Nadeln (aus Chloroform). F: 189°.

3.5-Dibrom-4′-nitro-4-oxy-diphenyl (?) $C_{12}H_7O_3NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4′-Nitro-4-oxy-diphenyl mit überschüssigem Brom in Chloroform (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 3049). — Nadeln (aus Benzol). F: 232—234°.

3.5-Dinitro-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_8O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der von LATSCHINOW (Ж. **5**, 58; *B.* **6**, 195) als x.x-Dinitro-4-oxy-diphenyl (H 674) beschriebenen Verbindung zu (BANÚS, GUITERAS, *An. Soc. españ.* **21**, 127; *C.* **1923** III, 1408). — *B.* Durch Behandeln von 4-Oxy-diphenyl mit Salpetersäure (D: 1,24) oder besser mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig (BANÚS, GUITERAS). Neben anderen Produkten aus 3-Brom-4-oxy-diphenyl und Salpetersäure in Eisessig (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1132). Neben 5-Brom-3-nitro-4-oxy-diphenyl aus 3.5-Dibrom-4-oxy-diphenyl und Natriumnitrit in Eisessig und wenig Wasser (BELL, R.). — Gelbe Tafeln (aus Chloroform), hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 154—155° (BA., GUI.), 152° (BELL, R.). Schwer löslich in Chloroform (BELL, R.) und in heißem Wasser und Eisessig, löslich in Äther und Benzol (BA., GUI.). — Beim Erhitzen mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol entsteht 3.5-Diamino-4-oxy-diphenyl (BA., GUI.). — $NaC_{12}H_7O_5N_2$. Zinnoberrote Krystalle (aus Alkohol) (BA., GUI.). Krystallisiert aus Wasser zusammen mit dem 1 H_2O enthaltenden Hydrat, das sich auch aus dem wasserfreiem Salz an der Luft bildet. — $AgC_{12}H_7O_5N_2$. Dunkelrote Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser (BA., GUI.).

3.5-Dinitro-4-methoxy-diphenyl $C_{13}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dinitro-4-oxy-diphenyl mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Xylol (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 3048). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138°.

3.4′-Dinitro-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_8O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der von SCHMIDT, SCHULZ (*A.* **207**, 347) als 4′-Nitro-4-oxy-diphenyl (H 674) beschriebenen Verbindung zu (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 3046). — *B.* Bei der Einw. von etwas überschüssigem Natriumnitrit auf 4′-Nitro-4-oxy-diphenyl in warmem Eisessig (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 3049). — Nadeln (aus Eisessig). F: 172°. — Gibt bei der Nitrierung 3.5.4′-Trinitro-4-oxy-diphenyl.

3.4′-Dinitro-4-methoxy-diphenyl $C_{13}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von überschüssiger konzentrierter Salpetersäure auf 4-Methoxy-diphenyl in Essigsäureanhydrid (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 3047, 3048). Beim Behandeln von 4′-Nitro-4-methoxy-diphenyl oder 3-Nitro-4-methoxy-diphenyl mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,42) in Essigsäureanhydrid (B., K.). — F: 171°.

x.x-Dinitro-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_{12}H_7\cdot OH$ (H 674). Wird von BANÚS, GUITERAS (*An. Soc. españ.* **21**, 127; *C.* **1923** III, 1408) als 3.5-Dinitro-4-oxy-diphenyl (s. o.) erkannt.

4′-Chlor-3.2′-dinitro-4-phenoxy-diphenyl $C_{18}H_{11}O_5N_2Cl$, Formel I. *B.* Bei kurzem Kochen von 4.4′-Dichlor-2.3′-dinitro-diphenyl mit Phenol in konz. Kalilauge (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2048). — Blaß grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 113° (LE F., T.). — Gibt beim Erhitzen mit Piperidin auf 100° 4′-Chlor-3.2′-dinitro-4-piperidino-diphenyl (LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1169).

4′-Brom-3.2′-dinitro-4-phenoxy-diphenyl $C_{18}H_{11}O_5N_2Br$, Formel II. *B.* Bei kurzem Kochen von 4.4′-Dibrom-2.3′-dinitro-diphenyl mit Phenol in konz. Kalilauge (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2047). — Blaß gelblichgrüne Nadeln (aus Eisessig). F: 124° bis 125° (LE F., T.). — Beim Erhitzen mit Piperidin auf 100° entsteht 4′-Brom-3.2′-dinitro-4-piperidino-diphenyl (LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1169).

I. II. III.

5-Brom-3.4′-dinitro-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_7O_5N_2Br$, Formel III. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Salpetersäure auf 3-Brom-4-oxy-diphenyl in Eisessig (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1132). Beim Behandeln von 3-Brom-4′-nitro-4-oxy-diphenyl mit Salpetersäure in warmem Eisessig (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1133). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 218°.

3.5.4'-Trinitro-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_7O_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-diphenyl und einem Gemisch von konz. Salpetersäure und rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (Banús, Guiteras, *An. Soc. españ.* **21**, 130; *C.* **1923** III, 1408). Durch Nitrierung von 3.4'-Dinitro-4-oxy-diphenyl (Bell, Kenyon, *Soc.* **1926**, 3049). Entsteht wahrscheinlich neben 2-Nitro-diphenyl und 4-Nitro-diphenyl aus Diphenyl bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig (van Hove, *Bl. Acad. Belgique* [5] **8**, 507, 527; *C.* **1923** I, 313). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 201—202° (Ba., Gui.), 202° (van H.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und kaltem Eisessig (Ba., Gui.). — Das Natriumsalz gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Nitro-benzoesäure (Ba., Gui.). — $NaC_{12}H_6O_7N_3 + H_2O$. Orangefarbener Niederschlag (Ba., Gui.).

4-Mercapto-diphenyl, 4-Phenyl-thiophenol, p-Diphenylylmercaptan $C_{12}H_{10}S = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot SH$ (H 674). Einw. von Nitrosylchlorid auf p-Diphenylylmercaptan und dessen Bleisalz: Rheinboldt, *B.* **59**, 1312.

Bis-p-diphenylyl-disulfon, 4.4'-Diphenyl-diphenyldisulfon $C_{24}H_{18}O_4S_2 = [C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot SO_2-]_2$. *B.* Beim Stehenlassen von Diphenyl-sulfonsäure-(4)-chlorid mit Natriumjodid in Aceton (Gebauer-Fülnegg, Riesz, Ilse, *M.* **49**, 46). — Krystalle (aus Chloroform). F: 214—216°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit 15%iger alkoholischer Lauge bei Zimmertemperatur geringe Mengen Diphenylsulfonsäure-(4).

4. ***1-Oxy-acenaphthen, Acenaphthenol-(1)*** $C_{12}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben seinem Acetat und anderen Produkten bei allmählicher Einw. von 1 Mol Bleidioxyd auf Acenaphthen in Eisessig; man verseift das Acetat mit alkoh. Natronlauge (Marquis, *C. r.* **182**, 1228). In geringer Menge bei der Einw. von 6 Atomen Wasserstoff auf Acenaphthenchinon in Dekalin in Gegenwart von Nickel bei 180—240° unter Druck, neben anderen Produkten (v. Braun, Bayer, *B.* **59**, 922). Entsteht analog auch aus Acenaphthenon und 2,5—3 Atomen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 230° (v. Br., Bay.). — Darstellung aus Acenaphthen durch Einw. von Pb_3O_4 und Essigsäure bei 60—70° und Verseifen des Acetats mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge: Cason, *Org. Synth.* **21** [1941], S. 1. — Krystalle (aus Benzol), Prismen (aus Alkohol). F: 146° (v. Br., Bay.), 148° (Maquennescher Block) (M.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol und Äther (v. Br., Bay.). — Bei der Oxydation mit Chromessigsäure erhält man Acenaphthenon (M.). Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin Acenaphthylen (M.). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumdisulfat auf den Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung intensive Gelbfärbung (v. Br., Bay.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (v. Br., Bay.).

Phenylurethan $C_{19}H_{15}O_2N$. Blättchen (aus Alkohol). F: 137° (v. Braun, Bayer, *B.* **59**, 923; Marquis, *C. r.* **182**, 1228).

5. ***5-Oxy-acenaphthen*** $C_{12}H_{10}O$, Formel I.

6-Chlor-5-oxy-acenaphthen $C_{12}H_9OCl$, Formel II. *B.* Man diazotiert 6-Chlor-5-amino-acenaphthen in verd. Schwefelsäure und verkocht das Diazoniumsalz mit verd. Schwefelsäure (Dziewoński, Zakrzewska-Baranowska, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 72; *C.* **1927** II, 426). — Nadeln (aus Eisessig). F: 123°. Ist flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser; leicht löslich in Alkalien. — Gibt mit Eisen(III)-chlorid in verd. Alkohol eine dunkelblaue Färbung.

2. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O$.

1. ***2-Oxy-diphenylmethan, 2-Benzyl-phenol*** $C_{13}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten bei gelindem Kochen von Benzylchlorid mit Natriumphenolat oder Phenol und Natrium in Toluol oder Benzol (Claisen, *A.* **442**, 238; *Z. ang. Ch.* **36**, 478; D.R.P. 412169; *C.* **1925** II, 94; *Frdl.* **15**, 267; Short, Stewart, *Soc.* **1929**, 555). Neben 4-Benzyl-phenol bei der Kondensation von Phenol mit Benzylchlorid in Gegenwart von Zink (Bayer & Co., D.R.P. 406532; *C.* **1925** I, 1807; *Frdl.* **14**, 419; vgl. Rennie, *Soc.* **49** [1886], 406). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Phenol mit Benzylchlorid und Zinkchlorid, zuletzt bei 100° (Short, Stewart, *Soc.* **1929**, 556). Neben 4-Benzyl-phenol aus Phenol und Benzylalkohol in Gegenwart von 70%iger Schwefelsäure (H. Meyer, Bernhauer, *M.* **53/54**, 733). Beim Erhitzen von Benzolsulfonsäure-benzylester mit überschüssigem

Phenol auf 150°, neben anderen Produkten (FÖLDI, *B.* **61**, 1613). Aus Phenylbenzyläther beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 160° oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff bei 100°, neben anderen Produkten (SH., ST.; vgl. SHORT, *Soc.* **1928**, 528). Beim Erhitzen von 2-Methoxy-diphenylmethan mit Bromwasserstoff-Eisessig auf 150° (STOERMER, FRICK, *B.* **57**, 27). — Trennung von 4-Benzyl-phenol erfolgt durch Kochen mit Barytwasser, worin 4-Benzyl-phenol unlöslich ist (BAYER & Co., D.R.P. 406532; *Frdl.* **14**, 419; vgl. dagegen SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 556) oder durch Einw. von heißem Ligroin, woraus sich 2-Benzyl-phenol bei gelindem Abkühlen als Öl abscheidet (SH., ST.).

Existiert in einer stabilen und einer labilen Form (CLAISEN, *A.* **442**, 240). Die stabile Form bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 52° (CL., *A.* **442**, 240; D.R.P. 412169; *Frdl.* **15**, 268; BAYER & Co., D.R.P. 406532; *Frdl.* **14**, 419), 53—54° (SCHULEMANN, *Dtsch. med. Wschr.* **46** [1920], 1051), 54° (SHORT, *Soc.* **1928**, 528). Schmeckt scharf pfefferartig (SCHU.). Schwer löslich in Wasser (SCHU.); in organischen Lösungsmitteln und in verd. Alkalilaugen leichter löslich als 4-Oxy-diphenylmethan (BAY. & Co.). Die labile Form entsteht beim Aufbewahren der vor dem Zutritt von Keimen der stabilen Form geschützten, durch Eiswasser unterkühlten Schmelze (CL.). Strahlig-krystalline Masse. F: 22—23° (im Kapillarrohr) (CL.), 21° (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 555). E: 19° (CL.). Kp: 312° (im Kohlendioxydstrom); Kp_{13}: 171° (CL.). — 2-Oxy-diphenylmethan gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Zinkchlorid auf 120—130° 3′.3″-Dibenzyl-phenolphthalein (Syst. Nr. 2546) (KAUFMANN, RITTER, *Ar.* **1929**, 225). Bei der Einw. von Diazobenzol-sulfonsäure-(4) in alkal. Lösung entsteht 4-Oxy-3-benzyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′) (Syst. Nr. 2152) (SCHULEMANN, *Dtsch. med. Wschr.* **46** [1920], 1051). — Zum physiologischen Verhalten vgl. SCHULEMANN; J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 197.

Phenylurethan $C_{20}H_{17}O_2N$. F: 117,5—118° (CLAISEN, *A.* **442**, 239), 118° (SHORT, *Soc.* **1928**, 528).

Ein Gemisch aus 2-Benzyl-phenol und geringeren Mengen 4-Benzyl-phenol hat in dem 2(oder 3)-Benzyl-phenol von RENNIE (*Soc.* **49**, 406; H 675) vorgelegen (BAYER & Co., D.R.P. 406532; *C.* **1925** I, 1807; *Frdl.* **14**, 419).

2-Methoxy-diphenylmethan $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (E I 324). *B.* Aus 2-Oxy-diphenylmethan beim Erhitzen mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Aceton im Rohr auf 100° (CLAISEN, *A.* **442**, 239) oder beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkali (STOERMER, FRICK, *B.* **57**, 27). Durch Reduktion von 2-Methoxy-benzophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (ST., FR.). Durch Erhitzen von 2-Methoxy-diphenylacetaldehyd mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 180—200° (ST., FR.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 30° (ST., FR.). Kp_{12}: 159—160° (CL.). Mit Wasserdampf flüchtig (ST., FR.).

2-Benzyloxy-diphenylmethan $C_{20}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-diphenylmethan mit Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung auf 100° (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 556). — Krystalle (aus Methanol). F: 38°. — Wird durch siedende Salzsäure oder Natronlauge nicht hydrolysiert, durch siedende Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Benzyljodid gespalten.

Carbamidsäure-[2-benzyl-phenylester], [2-Benzyl-phenyl]-carbamat $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$. F: 110—111° (SCHULEMANN, *Dtsch. med. Wschr.* **46** [1920], 1051 Anm.). — Wird durch 1-stdg. Behandlung mit 1%iger Soda-Lösung bei 37° zu 96% unter Bildung von 2-Benzyl-phenol gespalten.

2-Methoxy-diphenylchlormethan, 2-Methoxy-benzhydrylchlorid $C_{14}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzhydrol beim Behandeln mit Thionylchlorid in trocknem Chloroform auf dem Wasserbad (KAHIL, NIERENSTEIN, *Am. Soc.* **46**, 2557) oder bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Petroläther und Benzol bei Gegenwart von wasserfreiem Calciumchlorid (NORRIS, BLAKE, *Am. Soc.* **50**, 1811). — Nadeln (aus Ligroin). F: 73° (K., NIE.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol bei 25°: NORRIS, BANTA, *Am. Soc.* **50**, 1804; NO., BLAKE, *Am. Soc.* **50**, 1810; NO., *Ph. Ch.* **130**, 665.

2. ***4-Oxy-diphenylmethan, 4-Benzyl-phenol*** $C_{13}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 675; E I 324). *B.* Aus Phenol beim Erhitzen mit Benzylchlorid auf 150—180°, besser in Gegenwart von Kupfer auf 115—120° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2067; vgl. COURTOT, *C. r.* **187**, 663) oder in Gegenwart von Zinkchlorid auf 100°, neben anderen Produkten (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 555) sowie bei der Einw. von Benzylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Petroläther unter Eiskühlung (HUSTON, *Am. Soc.* **46**, 2778). Zur Bildung aus Phenol und Benzylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (H 676) vgl. H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 733. Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Benzylalkohol und Phenol in Petroläther oder Schwefelkohlenstoff bei 20—30° oder ohne Lösungsmittel bei 40—65° (HUSTON, *Am. Soc.* **46**, 2777). Neben anderen Produkten bei längerem Erhitzen eines

Gemisches von Benzylchlorid und Phenol oder von Phenylbenzyläther mit 38%iger Salzsäure im Rohr auf 100° (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 232). Beim Erhitzen von Phenylbenzyläther mit Zinkchlorid auf 160° oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Phenylbenzyläther bei 100° in Gegenwart oder Abwesenheit von Zinkchlorid, neben anderen Produkten (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 557; vgl. SHORT, *Soc.* **1928**, 528; VAN ALPHEN, *R.* **46**, 804). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzolsulfonsäure-benzylester mit überschüssigem Phenol auf 150° (FÖLDI, *B.* **61**, 1613). Beim Behandeln von 4.4'-Dioxy-triphenylmethan mit Wasserstoff in Gegenwart eines wismuthaltigen Nickelkatalysators unter Druck bei ca. 160° (SCHERING-KAHLBAUM, A.-G., D.R.P. 479352; *C.* **1931** I, 1829; *Frdl.* **16**, 2884). — Trennung von 2-Benzyl-phenol s. bei diesem (S. 629).

Nadeln (aus Petroläther). Schmeckt pfefferartig scharf (SCHULEMANN, *Dtsch. med. Wschr.* **46** [1920], 1051). F: 83,6° (HUSTON, *Am. Soc.* **46**, 2777), 84° (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 556), 84—84,5° (SHORT, *Soc.* **1928**, 528). Kp_4: 141—143° (HU.). Schwer löslich in Wasser (SCHU.). — Liefert bei der Einw. von 4—5 Atomen Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel unter Druck bei etwas über 200° 1-Benzyl-cyclohexanol-(4), bei weiterer Reduktion 1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanol-(4) (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* **60**, 2605). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd in Cyclohexan bei 250—260° unter 100 Atm. Anfangsdruck entsteht Dicyclohexylmethan (IPATJEW, DOLGOW, *C. r.* **185**, 1485; *Bl.* [4] **43**, 247; Ж. **60**, 512). Gibt beim Erhitzen mit Benzylchlorid und Natrium in Toluol 2.4-Dibenzylphenol (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 556). Bei der Einw. von Diazobenzol-sulfonsäure-(4) in alkal. Lösung entsteht 6-Oxy-3-benzyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') (SCHULEMANN). — Zum physiologischen Verhalten vgl. SCHULEMANN; J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 198. Bactericide Wirkung: KLARMANN, *Am. Soc.* **48**, 792.

4-Methoxy-diphenylmethan, 4-Benzyl-anisol $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 676; E I 325). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein auf 100° erhitztes Gemisch von Phenol und Anisol mit Zinkchlorid und Versetzen des Reaktionsprodukts mit Benzylchlorid (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 558). Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Anisol und Benzylalkohol in Petroläther unterhalb 22° (HUSTON, *Am. Soc.* **46**, 2778). Beim Kochen von Benzolsulfonsäure-benzylester mit überschüssigem Anisol (FÖLDI, *B.* **61**, 1614). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phenylbenzyläther mit Anisol und Zinkchlorid im Chlorwasserstoff-Strom auf 100° (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 559). — Kp: 305—308°; Kp_4: 133—135° (HUSTON, *Am. Soc.* **46**, 2778); Kp_{10}: 172—174° (SH., ST., *Soc.* **1929**, 558). — Liefert entgegen den Angaben von RENNIE (*Soc.* **41**, 37, 227) bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung als Hauptprodukt Benzoesäure, bei der Oxydation mit Chromessigsäure 4-Methoxy-benzophenon (SH., ST., *Soc.* **1929**, 557). Gibt beim Erhitzen mit 58%iger Jodwasserstoffsäure 4-Oxy-diphenylmethan (SH., ST.).

4-Äthoxy-diphenylmethan, 4-Benzyl-phenetol $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 676). *B.* Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Phenetol und Benzylalkohol in Petroläther unterhalb 20° (HUSTON, *Am. Soc.* **46**, 2778). Aus 4-Benzyl-phenol und Äthylbromid in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (H., *Am. Soc.* **46**, 2777). — Kp: 315—317°; Kp_{12}: 171—173°.

4-Benzyloxy-diphenylmethan $C_{20}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-diphenylmethan mit Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung auf 100° (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 556). — Nadeln (aus Alkohol). F: 49,5°. — Beständig gegen siedende konzentrierte Salzsäure und Natronlauge. Wird durch siedende Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Benzyljodid gespalten.

Carbamidsäure-[4-benzyl-phenylester], [4-Benzyl-phenyl]-carbamat, Butolan $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 325). Krystalle. F: 144—145° (SCHULEMANN, *Dtsch. med. Wschr.* **46** [1920], 1051 Anm.). Schwer löslich in kaltem und siedendem Wasser, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Essigester; löslich in Natronlauge (KOSLOWSKY, *Dtsch. med. Wschr.* **46**, 402; *C.* **1920** III, 59). — Therapeutische Verwendung bei Oxyuriasis: K.; SCHICKHARDT, *Münch. med. Wschr.* **67**, 722; *C.* **1920** III, 319; vgl. MENTZEL, *P. C. H.* **61**, 243; *C.* **1920** IV, 154.

4-Methoxy-diphenylchlormethan, 4-Methoxy-benzhydrylchlorid $C_{14}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf 4-Methoxy-benzhydrol in Petroläther und Benzol bei Gegenwart von wasserfreiem Calciumchlorid (NORRIS, BLAKE, *Am. Soc.* **50**, 1811). — Rotes Öl. — Gibt beim Behandeln mit Wasser rasch wieder 4-Methoxybenzhydrol (N., BL.). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol bei 25°: NORRIS, BANTA, *Am. Soc.* **50**, 1804; N., *Ph. Ch.* **130**, 665.

4-Phenoxy-diphenylchlormethan, 4-Phenoxy-benzhydrylchlorid $C_{19}H_{15}OCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf 4-Phenoxy-benzhydrol in Petroläther und Benzol bei Gegenwart von wasserfreiem Calciumchlorid (NORRIS, BLAKE,

Am. Soc. **50**, 1811). — Blaß orangefarbene Nadeln. F: 49—50° (N., BL.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol bei 25°: NORRIS, BANTA, *Am. Soc.* **50**, 1804; N., BL., *Am. Soc.* **50**, 1810; N., *Ph. Ch.* **130**, 665.

3. α-*Oxy-diphenylmethan, Diphenylcarbinol, Benzhydrol* $C_{13}H_{12}O$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot OH$ (H 678; E I 325). Als Benzhydrol wurde die von KLAGES, HEILMANN (*B.* **37** [1904], 1451; H 689) als Propyl-diphenyl-carbinol beschriebene Verbindung erkannt (BLICKE, POWERS, *Am. Soc.* **51**, 3378; SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 47 Anm.).

Bildung. In geringer Menge neben Äthylbenzhydryläther bei längerem Behandeln von Diphenylchlormethan mit Alkohol, wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder Natriumäthylat-Lösung bei 25° (WARD, *Soc.* **1927**, 2289, 2294). Aus Benzophenonchlorid bei der Einw. von Magnesium in feuchtem Methanol (ZECHMEISTER, ROM, *A.* **468**, 127 Anm.) oder bei der Einw. von Natriumiso-propylat-Lösung (MACKENZIE, *Soc.* **121**, 1697). Neben Phenol und wenig Toluol bei längerem Erwärmen von Phenylbenzyläther mit Natrium im Rohr auf 100° (SCHORIGIN, *B.* **57**, 1635). Aus Monobrombenzhydrolen sowie aus 4.4'-Dibrom-benzhydrol durch Erwärmen mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge (MONTAGNE, *R.* **39**, 493).

Bei der Hydrierung von Benzophenon in Gegenwart von Kupfer bei 120° und 50 bis 61 Atm. Druck, neben wenig Diphenylmethan (KUBOTA, HAYASHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1** [1926], 15, 68; *C.* **1926** I, 2911; II, 200) oder in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Aceton bei 15° (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 301). Bei der Einw. von Magnesium in absol. Methanol (ZECHMEISTER, ROM, *A.* **468**, 123) oder in Methanol und gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung auf Benzophenon (ZECH., R., D.R.P. 446867; *C.* **1927** II, 1077; *Frdl.* **15**, 227). Beim Behandeln von Benzophenon mit zuvor im Wasserstoffstrom erhitztem Aluminium in 75%igem Alkohol (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 110; *C.* **1928** I, 2371). Beim Behandeln der Mono- oder Dinatriumverbindung des Benzophenons in flüssigem Ammoniak mit Wasser oder Ammoniumchlorid (WOOSTER, *Am. Soc.* **50**, 1389). Bei der Reduktion von Benzophenon mit Berylliumdiäthyl (GILMAN, SCHULZE, *Soc.* **1927**, 2668), mit Butylmagnesiumjodid in Äther und Benzol (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3156; BLICKE, POWERS, *Am. Soc.* **51**, 3382), mit Propylmagnesiumbromid, Isopropylmagnesiumbromid, Isobutylmagnesiumjodid und Isoamylmagnesiumbromid in Äther und Benzol unter Kühlung (BLICKE, POWERS) sowie mit Isobutylmagnesiumbromid (quantitativ) oder mit Cyclohexyl-magnesiumchlorid in Äther (RHEINBOLDT, ROLEFF, *J. pr.* [2] **109**, 187, 188). Ausbeute an Benzhydrol bei der Reduktion von Benzophenon mit Zink oder Aluminium, auch in Gegenwart von Quecksilber, in 80%iger Essigsäure oder 80%igem Alkohol: PRINS, *R.* **44**, 1098. Aus bromierten Benzophenonen durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge und Zinkstaub auf dem Wasserbad, meist neben harzigen Produkten (MONTAGNE, *R.* **39**, 484). Aus 2-Jodbenzophenon oder (neben 3-Jod-benzhydrol) aus 3-Jod-benzophenon durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (Mo., *R.* **39**, 352).

Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes der Diphenylessigsäure in schwefelsaurer Lösung an Blei- oder Platin-Elektroden, neben anderen Produkten (KATAGISHI, GIMBAYASHI, MATSUI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **12**, 57; *C.* **1929** I, 2980). Bei längerem Erhitzen von Trimethylbenzhydryl-ammoniumbromid mit viel Wasser (SOMMELET, *C. r.* **180**, 77). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Kohlenoxyd auf Phenylmagnesiumbromid in Äther und Benzol bei Gegenwart von Chrom(III)-chlorid und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Schwefelsäure (JOB, CASSAL, *Bl.* [4] **41**, 817; *C. r.* **183**, 59).

Darstellung aus Benzophenon durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoh. Natronlauge: MARVEL, HANSEN, *Org. Synth.* Coll. Vol. I [1923], S. 84; deutsche Ausgabe, S. 83; vgl. BACHMANN, WISELOGLE, *Org. Synth.* **18** [1938], 87.

Physikalische Eigenschaften. Kp_{13}: 176° (SCHORIGIN, *B.* **57**, 1635). Kathodenluminescenz: MARSH, *Soc.* **1927**, 128. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in absol. Alkohol: ORNDORFF, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 1542. Thermische Analyse der binären Systeme mit Phenol, Pikrinsäure und β-Naphthol s. S. 632. Thermische Analyse der binären Systeme mit 2-Nitrophenol (Eutektikum bei 29° und 39 Gew.-% Benzhydrol), mit 3-Nitro-phenol (Eutektikum bei 38° und 70 Gew.-% Benzhydrol), mit 4-Nitro-phenol (Eutektikum bei 36° und 73 Gew.-% Benzhydrol), mit 2.4-Dinitro-phenol (Eutektikum bei 51° und 81 Gew.-% Benzhydrol), mit α-Naphthol (Eutektikum bei 18° und 65 Gew.-% Benzhydrol) und der Systeme mit Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol: KREMANN, DRAŽIL, *M.* **45**, 347, 349. Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzophenon: BÖESEKEN, *R.* **40**, 440; SCHAUM. ROSENBERGER, *Z. anorg. Ch.* **136**, 335; mit Phenyl-α-naphthyl-keton: BÖE.; mit α-Naphthylamin, β-Naphthylamin, o-Phenylen-diamin und p-Phenylendiamin: KR., DR. Benzhydrol löst sich in Eisessig-Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe (SKRAUP, FREUNDLICH, *B.* **55**, 1079); über Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure vgl. a. MADELUNG, VÖLKER, *J. pr.* [2] **115**, 37.

Chemisches Verhalten. Benzhydrol liefert beim Überleiten über Kupfer bei 330° Benzophenon und geringe Mengen Diphenylmethan und 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan (HARA, *Mem.*

Coll. Sci. Kyoto [A] **9**, 415; *C.* **1926** II, 2658). Gibt beim Erhitzen mit Calciumhydrid 9.10-Diphenyl-anthracen (SCHLENK, KARPLUS, *B.* **61**, 1677). Beim Kochen mit Aluminiumpulver entstehen 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan und wenig Diphenylmethan (POSTOWSKY, LUGOWKIN, *J. pr.* [2] **122**, 145; *Ж.* **61**, 1283). Beim Einleiten von Sauerstoff in eine auf 165° erhitzte Lösung von Benzhydrol und 1 Mol Chinolin in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupfer entsteht Benzophenon (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 2035). Benzophenon erhält man auch beim Erhitzen von Benzhydrol mit äquimolekularen Mengen Chinolin und m-Dinitro-benzol und überschüssigem Kupferoxyd auf 220° (ZETZSCHE, ZALA, *Helv.* **9**, 289). Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und siedender alkoholischer Salzsäure Diphenylmethan (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* **430**, 137). Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 120—130° (WIELAND, SCHÖPF, HERMSEN, *A.* **444**, 55) oder auf dem Wasserbad unter Druck (WARD, *Soc.* **1927**, 2290) Dibenzhydryläther. Geschwindigkeit dieser Reaktion: WARD. Bei Anwendung von konz. Salzsäure erhält man Diphenylchlormethan und wenig Dibenzhydryläther (WARD). Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlorwasserstoff in Benzol im Rohr bei 100°: PETRENKO-KRITSCHENKO, BOGATSKY, LUBMAN, *Ph. Ch.* **115**, 298; *Ж.* **58**, 217. Liefert beim Erhitzen mit krystallisierter Phosphorsäure im Rohr auf 200° Tetraphenyläthylen, Diphenylmethan, Benzophenon und andere Produkte (MAGIDSON, *B.* **58**, 438). Bei der Einw. von Vanadium(II)-chlorid-Lösung in Aceton und konz. Salzsäure unter Kohlendioxyd entsteht 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan (CONANT, SMALL, TAYLOR, *Am. Soc.* **47**, 1973). Liefert mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak die Dikaliumverbindung des Benzophenons (WOOSTER, *Am. Soc.* **50**, 1390).

Wärmetönung bei der Einw. auf Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 744. Benzhydrol gibt beim Behandeln mit Phenol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unterhalb 25° 4-Oxy-triphenylmethan (HUSTON, LEWIS, GROTEMUT, *Am. Soc.* **49**, 1367). Beim Erhitzen mit Phenol in Eisessig-Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht 2.4.6-Tribenzhydryl-phenol; mit o-Kresol erhält man unter gleichen Reaktionsbedingungen 6-Benzhydryl-o-kresol (S. 697), mit p-Kresol 2.6-Dibenzhydryl-p-kresol (S. 738) (SCHORIGIN, *B.* **61**, 2518). Beim Stehenlassen von Benzhydrol mit Oxyhydrochinon-trimethyläther in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol entsteht 2.4.5-Trimethoxy-triphenylmethan (SZÉKI, *B.* **56**, 2468). Äquimolekulare Mengen Benzhydrol und Benzophenon geben bei langem Aufbewahren am Sonnenlicht Benzpinakon (COHEN, *R.* **39**, 251). Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäure und Trichloressigsäure in Benzol-Lösung im Rohr bei 100°: PETRENKO-KRITSCHENKO, BOGATSKY, LUBMAN, *Ph. Ch.* **115**, 298; *Ж.* **58**, 217. Benzhydrol liefert beim Erwärmen mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin auf 60° 4-Nitro-benzoesäure-benzhydrylester; beim Kochen mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff entstehen außerdem geringe Mengen Dibenzhydryläther; beim Erhitzen mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther im Rohr entsteht hauptsächlich Benzhydryl-chlorid (MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* **475**, 177).

Physiologisches Verhalten: QUIGLEY, HIRSCHFELDER, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **24**, 413, 414; *C.* **1925** II, 1067; J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 199.

Verbindung mit Phenol $C_{13}H_{12}O + 2C_6H_6O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 47,3° (KREMANN, DRAŽIL, *M.* **45**, 349). Bildet Eutektika mit Phenol bei 30° und 19 Gew.-% Benzhydrol, mit Benzhydrol bei 37° und 73 Gew.-% Benzhydrol. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{13}H_{12}O + 2C_6H_3O_7N_3$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: ca. 131° (KR., DR.). Bildet Eutektika mit Pikrinsäure bei 113° und 11 Gew.-% Benzhydrol, mit Benzhydrol bei 54,5° und 85 Gew.-% Benzhydrol. — Verbindung mit β-Naphthol $3C_{13}H_{12}O + 2C_{10}H_8O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: ca. 62° (KR., DR.). Bildet Eutektika mit β-Naphthol bei 61° und 62,5 Gew.-% Benzhydrol, mit Benzhydrol bei 47° und 80 Gew.-% Benzhydrol.

$C_{13}H_{11}\cdot O\cdot MgBr$. *B.* Aus Benzhydrol und Äthylmagnesiumbromid (GILMAN, SCHULZE, *R.* **47**, 756). Liefert beim Behandeln mit Benzoesäureanhydrid Benzhydrylbenzoat. Reaktion mit Phenylisocyanat, Carbanilsäure-chlorid und Carbanilsäure-bromid: G., SCH.

Methylbenzhydryläther, Benzhydrolmethyläther $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5)_2CH\cdot O\cdot CH_3$ (H 679). *B.* Beim Kochen von Diphenylbrommethan mit methylalkoholischer Kalilauge (BERGMANN, HERVEY, *B.* **62**, 915). Aus Dimethyl-benzhydrylamin-hydrobromid oder Trimethyl-benzhydryl-ammoniumbromid beim Erhitzen mit Methanol auf 100—105° (SOMMELET, *C. r.* **175**, 1151; **180**, 78). — Öl. Kp_{17}: 147—148° (unkorr.) (B., H.). — Liefert beim Behandeln mit Natrium in Äther Benzhydrylnatrium (B., H.).

Äthylbenzhydryläther, Benzhydroläthyläther $C_{15}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 679; E I 326). *B.* Neben wenig Benzhydrol bei längerem Behandeln von Diphenylchlormethan mit Alkohol, wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder Natriumäthylat-Lösung bei 25° (WARD, *Soc.* **1927**, 2289, 2294). Aus Diphenylbrommethan bei der Einw. alkoh. Lösungen

von Natriumphenolat (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2249) oder von Trimethylamin (SOMMELET, *C. r.* **180**, 78). Aus Phenylmagnesiumbromid und Äthylformiat in Äther, neben Dibenzhydryläther (STADNIKOW, *B.* **57**, 7). — Kp_{19}: 160—161° (ST.). — Liefert bei der Einw. von Kaliumpulver oder Kalium-Natrium-Legierung in absol. Äther bei Zimmertemperatur Benzhydrylkalium (Syst. Nr. 2357) (ZIEGLER, THIELMANN, *B.* **56**, 1741).

Butylbenzhydryläther $C_{17}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ (E I 326). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Dimethyl-benzhydryl-amin mit Methylbromid und Butylalkohol auf 100° (SOMMELET, *C. r.* **175**, 1151). — Das bei der Einw. von Propylmagnesiumjodid auf Butylbenzhydryläther in Benzol oder Äther erhaltene Reaktionsprodukt gibt mit Benzaldehyd eine magnesiumorganische Verbindung, die mit Wasser im wesentlichen wieder in Benzaldehyd und Butylbenzhydryläther zerfällt (STADNIKOW, WEIZMANN, *J. pr.* [2] **112**, 182).

Phenylbenzhydryläther $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Diphenylchlormethan mit Natriumphenolat und überschüssigem Phenol in siedendem Äther und folgenden Erwärmen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 802). Neben 2-Oxy-triphenylmethan bei der Einw. eines Gemisches von Natriumphenolat und Phenol auf eine Lösung von Diphenylbrommethan in siedendem absolutem Äther und weiterem Erhitzen des eingedampften Reaktionsprodukts auf dem Wasserbad (SCHORIGIN, *B.* **59**, 2508). Aus Diphenyldiazomethan bei längerem Erwärmen mit Phenol in absol. Äther auf 50—60° (SCH.) oder besser bei der Einw. von Phenol allein bei ca. 0° (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2254). Beim gelinden Kochen von 4-Methyl-2.2-diphenyl-[1.2-chromen] mit 50%iger Kalilauge, neben anderen Produkten (HEILBRON, HILL, *Soc.* **1927**, 2011). — Prismen (aus Benzin), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 54° (SCH., *B.* **59**, 2508), 55° (B., KN.), 56° (HEI., HILL). Kp_{23}: 233—243° (SCH.). — Liefert beim Erhitzen auf 160° unter Durchleiten von Chlorwasserstoff oder beim Erhitzen mit wasserfreiem Zinkchlorid auf 160° 2.4.6-Tribenzhydryl-phenol, 2.6-Dibenzhydryl-phenol und eine ölige Flüssigkeit (VAN A.). Bei längerem Erhitzen mit Natrium im Rohr auf 100° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Äther, Alkohol und Wassererhält man Diphenylmethan, 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan, Phenol und Triphenylcarbinol (SCH., *B.* **59**, 2512).

[2-Nitro-phenyl]-benzhydryl-äther $C_{19}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylbrommethan und 2-Nitro-phenolnatrium auf dem Wasserbad (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2251). Aus Diphenyldiazomethan und 2-Nitro-phenol (B., K.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol), Blättchen (aus Petroläther). F: 107°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol, Eisessig und Petroläther.

[3-Nitro-phenyl]-benzhydryl-äther $C_{19}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Diphenyldiazomethan und 3-Nitro-phenol (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2256). — Gelbe Prismen. F: 115°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol.

[4-Nitro-phenyl]-benzhydryl-äther $C_{19}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylbrommethan und 4-Nitro-phenolnatrium auf dem Wasserbad (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2251). Aus Diphenyldiazomethan und 4-Nitro-phenol (B., K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und siedendem Eisessig, sehr schwer in Petroläther und kaltem Alkohol.

m-Tolyl-benzhydryl-äther $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.7-Dimethyl-2.2-diphenyl-[1.2-chromen] beim Kochen oder Erhitzen mit Kalilauge im Autoklaven auf 180° oder Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd, neben anderen Produkten (HEILBRON, HILL, *Soc.* **1927**, 2012). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°.

[4-Chlor-3-methyl-phenyl]-benzhydryl-äther $C_{20}H_{17}OCl = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenyldiazomethan und 4-Chlor-m-kresol (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2255). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Petroläther und heißem Alkohol.

[4.6-Dichlor-3-methyl-phenyl]-benzhydryl-äther $C_{20}H_{16}OCl_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenyldiazomethan und 4.6-Dichlor-m-kresol (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2255). — Prismen (aus Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol, löslich in Petroläther.

p-Tolyl-benzhydryl-äther $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

a) Präparat von Busch, Knoll. *B.* Aus p-Kresol und Diphenyldiazomethan (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2255). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77,5°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol.

b) Präparat von Heilbron, Hill. *B.* Bei gelindem Kochen von 4.6-Dimethyl-2.2-diphenyl-[1.2-chromen] mit Kalilauge, neben anderen Produkten (HEILBRON, HILL, *Soc.* **1927**, 2011). — Rhomben (aus 90%igem Alkohol). F: 96°. Unlöslich in Natronlauge.

[3.4-Dimethyl-phenyl]-benzhydryl-äther $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Diphenyldiazomethan und asymm.-o-Xylenol (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2256). — Blättchen oder Tafeln. F: 87°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol.

Thymylbenzhydryläther $C_{23}H_{24}O = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diphenyldiazomethan und Thymol (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2257). — Prismen. F: 87°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol.

β-Naphthyl-benzhydryl-äther $C_{23}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Diphenyldiazomethan und β-Naphthol (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2257). — Nadeln (aus Benzol-Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol.

Dibenzhydryläther $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$ (H 679; E I 326). *B.* Aus Benzhydrol beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 120—130° (WIELAND, SCHÖPF, HERMSEN, *A.* **444**, 55) oder auf dem Wasserbad unter Druck (WARD, *Soc.* **1927**, 2290). Aus Benzophenon durch Einw. von Butylmagnesiumjodid in Äther und Benzol, neben anderen Produkten (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3156). Aus Trimethyl-benzhydryl-ammoniumbromid beim Erhitzen für sich auf 130—140° oder mit Benzhydrol auf 125—130° (SOMMELET, *C. r.* **180**, 76). — Beständig gegen verd. Salzsäure; beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht Diphenylchlormethan (WARD). Liefert beim Behandeln mit Kaliumpulver oder Kalium-Natrium-Legierung in absol. Äther bei Zimmertemperatur Benzhydrylkalium (Syst. Nr. 2357) (ZIEGLER, THIELMANN, *B.* **56**, 1741).

Benzhydrylacetat $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 680; E I 326). *B.* Beim Kochen von Diphenylmethan mit Bleitetraacetat in Eisessig (DIMROTH, SCHWEIZER, *B.* **56**, 1384). Aus Benzhydrol durch Einw. von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZIG, SCHLEIFFER, *A.* **422**, 330). — Krystalle (aus Petroläther). F: 39—41° (H., SCH.), 40—42° (STADNIKOW, *B.* **57**, 1). Kp_{11}: 169—170° (ST.).

Benzhydrylpalmitat $C_{29}H_{42}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzhydrol und geschmolzenem Palmitinsäurechlorid in Pyridin (VORLÄNDER, SELKE, *Ph. Ch.* **129**, 456). — F: 55°.

Benzhydrylstearat $C_{31}H_{46}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VORLÄNDER, SELKE, *Ph. Ch.* **129**, 456). — Nadeln (aus Alkohol). F: 60°.

Thiocarbamidsäure - O - benzhydrylester, Benzhydrylxanthogensäureamid $C_{14}H_{13}ONS = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Neben Methylmercaptan bei 8-tägiger Einw. von 10%igem alkoholischem Ammoniak auf Benzhydrylxanthogensäure-methylester (KURSSANOW, Ж. **60**, 923; *C.* **1929** I, 997). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 121° bis 122°.

Dithiokohlensäure-S-methylester-O-benzhydrylester, Benzhydrylxanthogensäure-methylester $C_{15}H_{14}OS_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CS_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Kaliumverbindung des Benzhydrols mit Schwefelkohlenstoff in Benzol und anschließenden Kochen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid (KURSSANOW, Ж. **60**, 923; *C.* **1929** I, 997). —Dicke, gelbliche Flüssigkeit. Erstarrt nicht in einer Kältemischung. — Liefert beim Erhitzen auf 190—260° Tetraphenyläthylen.

α-Benzhydryloxy-propionsäure, O-Benzhydryl-milchsäure $C_{16}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzhydrol beim Erhitzen mit Milchsäureester auf 125° und nachfolgenden Verseifen (SOMMELET, *C. r.* **180**, 78). — F: 131°. — $Ba(C_{16}H_{15}O_3)_2 + 5H_2O$. Krystalle.

Phenyl-[2-chlor-phenyl]-carbinol, 2-Chlor-benzhydrol $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4Cl$ (E I 327). *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und 2-Chlor-benzaldehyd in Äther (TSCHITSCHIBABIN, SCHESSLER, Ж. **56**, 150; *C.* **1926** I, 919). — Nadeln (aus Ligroin). F: 65° bis 65,5°; etwas schwerer löslich als 4-Chlor-benzhydrol, besonders in kaltem Ligroin (TSCH., SCH.). — Beim Kochen mit jodwasserstoffhaltigem Eisessig entsteht 2-Chlor-diphenylmethan (TSCH., SCH.). Reaktion mit Benzophenon: COHEN, *R.* **39**, 261. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (TSCH., SCH.).

Phenyl-[3-chlor-phenyl]-carbinol, 3-Chlor-benzhydrol $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4Cl$ (E I 327). *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und 3-Chlor-benzaldehyd in Äther (TSCHITSCHIBABIN, SCHESSLER, Ж. **56**, 151; *C.* **1926** I, 919). — F: 38°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

Phenyl-[4-chlor-phenyl]-carbinol, 4-Chlor-benzhydrol $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4Cl$ (H 680; E I 327). *B.* Durch tropfenweise Zugabe einer Lösung von 4-Chlor-benzaldehyd in Äther zu Phenylmagnesiumbromid-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, SCHESSLER, Ж. **56**, 149; *C.* **1926** I, 919). — Nadeln (aus Ligroin). F: 61° (TSCH., SCH.). Sehr leicht löslich

in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in kaltem Ligroin (TSCH., SCH.). — Liefert bei kurzem Kochen mit jodwasserstoffhaltigem Eisessig 4-Chlor-diphenylmethan (TSCH., SCH.). Reaktion mit Benzophenon: COHEN, *R.* **39**, 261. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (TSCH., SCH.).

Bis-[4-chlor-phenyl]-carbinol, 4.4'-Dichlor-benzhydrol $C_{13}H_{10}OCl_2 = (C_6H_4Cl)_2CH \cdot OH$ (H 680; E I 327). *B.* Beim Kochen von 4.4'-Dichlor-benzophenon mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge (NORRIS, TIBBETTS, *Am. Soc.* **42**, 2091). — F: 91,5°. — Liefert beim Kochen mit konstantsiedender Bromwasserstoffsäure 4.4'-Dichlor-diphenylbrommethan.

Phenyl-[2-brom-phenyl]-carbinol, 2-Brom-benzhydrol $C_{13}H_{11}OBr = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4Br$ (E I 327). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad Benzhydrol (MONTAGNE, *R.* **39**, 492).

Phenyl-[4-brom-phenyl]-carbinol, 4-Brom-benzhydrol $C_{13}H_{11}OBr = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4Br$ (H 680; E I 327). *B.* Aus 4-Brom-benzaldehyd und Phenylmagnesiumbromid-Lösung (NORRIS, BLAKE, *Am. Soc.* **50**, 1812). Aus 4-Brom-benzophenon und Propylmagnesiumbromid in Benzol bei 0° (BLICKE, POWERS, *Am. Soc.* **51**, 3382). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 62—64° (BL., P.). — Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad Benzhydrol (MONTAGNE, *R.* **39**, 493).

Phenyl-[3.5-dibrom-phenyl]-carbinol, 3.5-Dibrom-benzhydrol $C_{13}H_{10}OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-benzophenon mit alkoh. Kalilauge auf ca. 100° (MONTAGNE, *R.* **41**, 719). — Krystalle (aus Petroläther). F: 75,5° (korr.).

Br
·CH(OH)·
Br

Bis-[4-brom-phenyl]-carbinol, 4.4'-Dibrom-benzhydrol $C_{13}H_{10}OBr_2 = (C_6H_4Br)_2CH \cdot OH$ (H 680; E I 327). Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad Benzhydrol (MONTAGNE, *R.* **39**, 493).

Phenyl-[3-jod-phenyl]-carbinol, 3-Jod-benzhydrol $C_{13}H_{11}OI = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 3-Jod-benzophenon durch Einw. von Aluminiumamalgam in Alkohol oder durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge, neben Benzhydrol (MONTAGNE, *R.* **39**, 353). — Krystalle (aus Petroläther). F: 54° (korr.). — Spaltet beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge teilweise Jod ab.

Phenyl-[4-jod-phenyl]-carbinol, 4-Jod-benzhydrol $C_{13}H_{11}OI = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4I$ (H 681). *B.* Aus 4-Jod-benzophenon und Aluminiumamalgam in Alkohol, neben 4.4'-Dijod-benzpinakon (MONTAGNE, *R.* **39**, 355). — F: 73° (korr.). — Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge wird Jod abgespalten.

Bis-[2.4-dinitro-benzhydryl]-äther $C_{26}H_{18}O_9N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Eine von TANASESCU (*Bl.* [4] **41**, 535) unter dieser Formel beschriebene Verbindung wird von TANASESCU, MACAROVICI (*Bl.* [4] **49** [1931], 1299) als 2.4-Dinitro-benzophenon erkannt.

Thiobenzhydrol, Benzhydrylmercaptan $C_{13}H_{12}S = (C_6H_5)_2CH \cdot SH$ (H 681; E I 327). Gibt bei der Einw. von Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff oder Äther unter Stickoxyd-Entwicklung Dibenzhydryldisulfid (RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1311). Liefert beim Kochen mit Diphenylbrommethan in trocknem Benzol im Kohlendioxyd-Strom Dibenzhydrylsulfid (SCHÖNBERG, SCHÜTZ, NICKEL, *B.* **61**, 2176).

Phenylbenzhydrylsulfid, Diphenyl-phenylmercapto-methan $C_{19}H_{16}S = (C_6H_5)_2CH \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Diphenylbrommethan mit Thiophenol auf 60—70° (KNOLL, *J. pr.* [2] **113**, 42). Beim Stehenlassen von Diphenyldiazomethan und Thiophenol in Äther unter Lichtabschluß in Kohlendioxyd-Atmosphäre (SCHÖNBERG, SCHÜTZ, PETER, *B.* **62**, 1667). Beim Kochen von α-Phenylmercapto-diphenylessigsäure mit Pyridin (BISTRZYCKI, RISI, *Helv.* **8**, 586). — Nadeln (aus Eisessig, Alkohol oder Petroläther). F: 78° (SCHÖ., SCHÜ., P.), 78,5° (B., R.), 82° (K.). Die Schmelze wird im Vakuum bei 250° blau (SCHÖ., SCHÜ., P.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Äther, ziemlich leicht in Petroläther, mäßig in Alkohol (B., R.). — Wird durch Chromtrioxyd in 80%iger Essigsäure bei 70° zu Phenylbenzhydrylsulfoxyd, durch Wasserstoffperoxyd in kaltem Eisessig oder durch Kaliumpermanganat zu Phenylbenzhydrylsulfon oxydiert (K.). — Schwer löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grünstichig gelber Farbe, die allmählich in Orange übergeht; beim Erwärmen wird die Lösung rotbraun (B., R.).

Phenylbenzhydrylsulfoxyd $C_{19}H_{16}OS = (C_6H_5)_2CH \cdot SO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von Phenylbenzhydrylsulfid mit Chromtrioxyd in 80%iger Essigsäure bei 70° (KNOLL, *J. pr.* [2] **113**, 42). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139°.

Phenylbenzhydrylsulfon $C_{19}H_{16}O_2S = (C_6H_5)_2CH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (E I 328). *B.* Durch Oxydation von Phenylbenzhydrylsulfid mit Wasserstoffperoxyd in kaltem Eisessig oder mit Kaliumpermanganat (KNOLL, *J. pr.* [2] **113**, 43). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 188°.

Benzylbenzhydrylsulfid, Diphenyl-benzylmercapto-methan $C_{20}H_{18}S = (C_6H_5)_2CH\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 14-tägigem Stehenlassen von Diphenyldiazomethan mit Benzylmercaptan in Äther unter Lichtabschluß in Kohlendioxyd-Atmosphäre (SCHÖNBERG, SCHÜTZ, PETER, *B.* **62**, 1668). — Krystalle (aus Petroläther). F: 70,5°. Die Schmelze wird im Vakuum bei 240° blau. Leicht löslich in Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Petroläther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

α-Naphthyl-benzhydryl-sulfid, Diphenyl-α-naphthylmercapto-methan $C_{23}H_{18}S = (C_6H_5)_2CH\cdot S\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erwärmen von Diphenylbrommethan mit Thio-α-naphthol bei 60—70° (KNOLL, *J. pr.* [2] **113**, 43). Aus Diphenyldiazomethan und Thio-α-naphthol in Äther unter Ausschluß von Licht und Luft (SCHÖNBERG, SCHÜTZ, PETER, *B.* **62**, 1668). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 77° (K.), 77—78° (SCHÖ., SCHÜ., P.). Die Schmelze wird im Vakuum bei 250° blau (SCHÖ., SCHÜ., P.). Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwerer in Petroläther (K.). — Wird durch Chromtrioxyd in 80%iger Essigsäure bei 70° oder durch Wasserstoffperoxyd in kaltem Eisessig zu α-Naphthyl-benzhydryl-sulfoxyd oxydiert (K.).

α-Naphthyl-benzhydryl-sulfoxyd $C_{23}H_{18}OS = (C_6H_5)_2CH\cdot SO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Oxydation von α-Naphthyl-benzhydryl-sulfid mit Chromtrioxyd in 80%iger Essigsäure bei 70° oder mit Wasserstoffperoxyd in kaltem Eisessig (KNOLL, *J. pr.* [2] **113**, 43). — Blättchen (aus Alkohol). F: 128°.

Dibenzhydrylsulfid $C_{26}H_{22}S = (C_6H_5)_2CH\cdot S\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Benzhydrylmercaptan und Benzhydrylbromid in trocknem Benzol im Kohlendioxyd-Strom (SCHÖNBERG, SCHÜTZ, NICKEL, *B.* **61**, 2176). — Prismen (aus Petroläther). F: 66,5° (SCHÖ., SCHÜ., N.). Leicht löslich in Aceton und Alkohol (SCHÖ., SCHÜ., N.). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf ca. 275—290° in Diphenylmethan und Thiobenzophenon (SCHÖ., SCHÜ., N.; SCHÖ., Mitarb., *B.* **62**, 2550, 2554). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünstichig gelber Farbe (SCHÖ., SCHÜ., N.).

Dibenzhydryldisulfid $C_{26}H_{22}S_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot S\cdot S\cdot CH(C_6H_5)_2$ (H 681). *B.* Beim Eintragen von 2 Mol alkoh. Natriumhydrosulfid-Lösung in 1 Mol Benzophenonchlorid in Kohlendioxyd-Atmosphäre unter Kühlung und Behandeln der entstandenen Thiobenzophenon-Lösung mit einem weiteren Mol Natriumhydrosulfid-Lösung (STAUDINGER, FREUDENBERGER, *B.* **61**, 1583). Bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf Thiobenzhydrol in Tetrachlorkohlenstoff oder Äther (RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1311, 1312).

Phenyl-[α-chlor-benzhydryl]-sulfid $C_{19}H_{15}ClS = (C_6H_5)_2CCl\cdot S\cdot C_6H_5$ s. Syst. Nr. 652.

[2-Nitro-phenyl]-[α-chlor-benzhydryl]-sulfid $C_{19}H_{14}O_2NClS = (C_6H_5)_2CCl\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ s. Syst. Nr. 652.

4. ***4'-Oxy-2-methyl-diphenyl, 4-o-Tolyl-phenol*** $C_{13}H_{12}O = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von diazotiertem o-Toluidin mit Phenol und nachfolgenden Erwärmen des Reaktionsprodukts (HIRSCH, D.R.P. 58001 [1890]; *Frdl.* **3**, 52; KLIEGL, HUBER, *B.* **53**, 1653). Beim Diazotieren von 4'-Amino-2-methyl-diphenyl in salzsaurer Lösung und nachfolgenden Verkochen (K., H.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 84° bis 85°; sehr leicht löslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (K., H.).

5. ***2-Oxymethyl-diphenyl, 2-Phenyl-benzylalkohol, o-Diphenylylcarbinol*** $C_{13}H_{12}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ (H 681). *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-benzylamin mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (v. BRAUN, MANZ, *A.* **468**, 274). — Kp_{13}: 174°.

2-Mercaptomethyl-diphenyl, 2-Phenyl-benzylmercaptan $C_{13}H_{12}S = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Beim Erwärmen von Dithiocarbamidsäure-[2-phenyl-benzylester] mit verd. Kalilauge (v. BRAUN, MANZ, *A.* **468**, 275). — Gelbes Öl von lauchartigem Geruch. Kp_{12}: 160°.

Dithiocarbamidsäure-[2-phenyl-benzylester], o-Phenylbenzyldithiourethan $C_{14}H_{13}NS_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Phenyl-benzylbromid und dithiocarbamidsaurem Ammonium in Alkohol (v. BRAUN, MANZ, *A.* **468**, 275). — Krystalle (aus Äther-Petroläther). F: 106°.

6. ***4'-Oxy-4-methyl-diphenyl, 4-p-Tolyl-phenol*** $C_{13}H_{12}O = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 682). *B.* Beim Diazotieren von 4'-Amino-4-methyl-diphenyl in salzsaurer Lösung und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung auf dem Wasserbad (KLIEGL, HUBER, *B.* **53**, 1652). — Blättchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 154—155°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in Eisessig, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Ligroin.

7. ***4-Oxymethyl-diphenyl, 4-Phenyl-benzylalkohol, p-Diphenylylcarbinol*** $C_{13}H_{12}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben 4-Phenyl-benzoesäure beim Behandeln von 4-Phenyl-benzaldehyd mit konz. Kalilauge in Chloroform (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 306)

Aus 4-Phenyl-benzylaminhydrochlorid durch Einw. von Natriumnitrit (v. BR., E., *A.* **436**, 309). — F: 101—102°. Kp_{11}: 183—184°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung, die bei Zugabe von viel Wasser verschwindet.

8. ***2-Oxy-1-allyl-naphthalin, 1-Allyl-naphthol-(2)*** $C_{13}H_{12}O = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

2-[β-Diäthylamino-äthoxy]-1-allyl-naphthalin $C_{19}H_{25}ON = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-1-allyl-naphthalin (E I **6**, 328) beim Erwärmen mit Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin und Natriumäthylat-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 433182; *C.* **1926** II, 2223; *Frdl.* **15**, 1500). — Kp_{10}: 162—168°. Leicht löslich in Säuren. [KÜHN]

3. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O$.

1. ***2-Oxy-dibenzyl, 1-Phenyl-2-[2-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 682). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von o-Tolylbenzyläther mit Natrium im Wasserstoffstrom auf 200—250° (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2032, 2033). — Blättchen (aus Ligroin). F: 84—85°. Kp_{15}: 177—184°. Löslich in Alkalien und konz. Schwefelsäure.

2. ***4-Oxy-dibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α.α'-Dichlor-4-methoxy-dibenzyl, 1.2-Dichlor-1-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthan, 4-Methoxy-stilbendichlorid $C_{15}H_{14}OCl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus α.α'-Dibrom-4-methoxy-dibenzyl bei kurzer Einw. von Zinn(IV)-chlorid in trocknem, thiophenfreiem Benzol bei 25—30° (PFEIFFER, EISTERT, *J. pr.* [2] **124**, 179). — Nadeln (aus Ligroin). F: 150—151° (geringe Zers.).

α.α'-Dibrom-4-methoxy-dibenzyl, 1.2-Dibrom-1-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthan, 4-Methoxy-stilbendibromid $C_{15}H_{14}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 683). Blättchen (aus heißem Benzol oder Toluol). F: 175—176° (Zers.) (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **37**, 1415), 183° (korr.) (VAN DUIN, *R.* **45**, 351). Schwer löslich in heißem Benzol, Toluol, Alkohol und Aceton (O., T.). — Liefert bei langsamem Erhitzen im Ölbad auf 180—190° α'-Brom-4-methoxy-stilben (PFEIFFER, EISTERT, *J. pr.* [2] **124**, 179). Beim Behandeln mit Kaliumjodid in Essigsäure oder 90%igem Alkohol erhält man 4-Methoxy-stilben (v. D.). Beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung entsteht 4-Methoxy-tolan (O., T.). Gibt bei kurzer Einw. von Zinn(IV)-chlorid in trocknem, thiophenfreiem Benzol bei 25—30° α.α'-Dichlor-4-methoxy-dibenzyl (PF., EI.). Liefert beim Kochen mit wäßr. Aceton in Gegenwart von Calciumcarbonat 4-Methoxy-stilben (O., T.). Beim Kochen mit Natriumacetat in Eisessig bilden sich zwei stereoisomere Diacetate von 4-Methoxy-hydrobenzoinen (O., T., *Bl.* [4] **37**, 1418).

α.α'-Dibrom-4'-nitro-4-methoxy-dibenzyl, 1.2-Dibrom-1-[4-nitro-phenyl]-2-[4-methoxy-phenyl]-äthan, 4'-Nitro-4-methoxy-stilbendibromid $C_{15}H_{13}O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-4'-methoxy-stilben durch Einw. von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur (PFEIFFER, EISTERT, *J. pr.* [2] **124**, 180). — Gelbliche Nadeln (aus Xylol). F: 166° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen im Ölbad auf 150—170° α'-Brom-4'-nitro-4-methoxy-stilben. Gibt beim Behandeln mit Zinn(IV)-chlorid in Benzol ein bei 200° (Zers.) schmelzendes Produkt.

3. ***α-Oxy-dibenzyl, 1-Oxy-1.2-diphenyl-äthan, 1.2-Diphenyl-äthanol-(1), Phenylbenzylcarbinol, α.β-Diphenyl-äthylalkohol*** $C_{14}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$.

a) ***Rechtsdrehende Form.*** *B.* Aus der inakt. Form über den sauren Phthalsäureester und dessen Chininsalz (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **65**, 511; GERRARD, KENYON, *Soc.* **1928**, 2565). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 64° (L., M.), 67° (G., K.). D: zwischen 70° (1,0358) und 120° (1,0031): G., K. $[\alpha]_D^{25}$ (c = 5): —9,8° (Pyridin), —8,5° (Chloroform), —7,2° (Schwefelkohlenstoff), —3,0° (Benzol), + 0,5° (Tetrachlorkohlenstoff), + 17,8° (Aceton), + 52,8° (Alkohol) (G., K.). $[\alpha]_D^t$ zwischen 60° (+ 26,1°) und 125° (+ 5,0°): G., K. Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen 60° und 120°, der alkoh. Lösung bei 17° und von Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°: G., K. — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform linksdrehendes Phenylbenzylchlormethan (L., M.).

b) ***Linksdrehende Form.*** *B.* Aus der inakt. Form über den sauren Phthalsäureester und dessen Chinin- und Cinchoninsalz (GERRARD, KENYON, *Soc.* **1928**, 2565). — Krystalle (aus Äther-Petroläther). F: 67° (G., K.). $[\alpha]_D^{20}$: —9,4° (c = 10) (LEVENE, MIKESKA,

J. biol. Chem. **65**, 512). $[\alpha]_{5461}^{25}$: —64,0° (Alkohol; c = 5) (G., K.). — Gibt beim Erhitzen mit Thionylchlorid rechtsdrehendes Phenylbenzylchlormethan (L., M.).

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus linksdrehendem Phenylbenzylcarbinol und Acetylchlorid in trocknem Pyridin (GERRARD, KENYON, *Soc.* **1928**, 2566). — Öl. Kp_{15}: 182°. D_4^t zwischen 17° (1,0831) und 130° (0,9870): G., K. $[\alpha]_D^t$ zwischen 17° (+ 23,5°) und 130° (+ 36,9°): G., K. Rotationsdispersion zwischen 17° und 130°: G., K.

c) ***Derivat eines opt.-akt. Phenylbenzylcarbinols unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

Rechtsdrehendes α-Mercapto-dibenzyl $C_{14}H_{14}S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus linksdrehendem Phenylbenzylchlormethan bei Einw. von alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung, zum Schluß auf dem Wasserbad (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **65**, 518). — $[\alpha]_D^{20}$: + 8,6° (c = 7). — Zersetzt sich oberhalb 50° in Stilben und Schwefelwasserstoff. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat linksdrehende Dibenzyl-α-sulfonsäure.

d) ***Inaktive Form, dl-Phenylbenzylcarbinol,*** Toluylenhydrat $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (H 683; E I 329). *B.* Zur Bildung aus Benzaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid vgl. BANÚS, MEDRANO, *An. Soc. españ.* **21**, 451; *C.* **1924** I, 908; GERRARD, KENYON, *Soc.* **1928**, 2564; GILMAN, MCCRACKEN, *R.* **46**, 468. Aus Phenylbenzylketon und Propylmagnesiumbromid in Benzol bei 0° (BLICKE, POWERS, *Am. Soc.* **51**, 3382). Neben anderen Produkten bei längerem Erhitzen von Dibenzyläther mit Natrium im Rohr auf 100° (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2031). Neben anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Reduktion von β-Benzil-dioxim in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode bei 16—18° (ISHIBASHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **8**, 383; *C.* **1926** I, 1794)[1]). Bei der Hydrierung von Desoxybenzoin in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol bei Zimmertemperatur (BUCK, JENKINS, *Am. Soc.* **51**, 2166). Beim Erhitzen von Benzoin auf ca. 300° im offenen oder geschlossenen Gefäß oder beim Kochen mit überschüssigem Natriumcyanid in Alkohol (LACHMAN, *Am. Soc.* **46**, 717, 721). Beim Erhitzen von β.β-Diphenyl-äthylamin-hydrochlorid mit Natriumnitrit in Wasser (HELLERMAN, COHN, HOEN, *Am. Soc.* **50**, 1725). Über die Bildung von Phenylbenzylcarbinol bei der Verfütterung von Dibenzyl oder Desoxybenzoin an Hunde vgl. KNOOP, GEHRKE, *H.* **146**, 69.

H 683, Z. 14 v. u. statt „Benzylmagnesiumbromid" lies „Benzylmagnesiumchlorid".

F: 62—63° (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2031), 63° (BUCK, JENKINS, *Am. Soc.* **51**, 2166), 64—66° (BLICKE, POWERS, *Am. Soc.* **51**, 3382), 67° (GERRARD, KENYON, *Soc.* **1928**, 2564; HELLERMANN, COHN, HOEN, *Am. Soc.* **50**, 1726). Kp_{15}: 177° (GE., KE.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum: RAMART-LUCAS, *C. r.* **189**, 803. — Läßt sich über den sauren Phthalsäureester und dessen Chinin- bzw. Cinchoninsalz in die opt. Antipoden spalten (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **65**, 510; GE., KE.). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure Stilben (BUCK, JENKINS, *Am. Soc.* **51**, 2166). — Verhalten im Organismus des Hundes: KNOOP, GEHRKE, *H.* **146**, 70. — Das Phenylurethan schmilzt bei 94—95° (BANÚS, *An. Soc. españ.* **26**, 396; *C.* **1929** II, 1414).

Acetat, α-Acetoxy-dibenzyl $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$ (H 684). *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf das unzersetzte Reaktionsprodukt aus Benzaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (BANÚS, *An. Soc. españ.* **26**, 393; *C.* **1929** II, 1413). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{10}: 202—205°.

α'-Chlor-α-methoxy-dibenzyl, 2-Chlor-1-methoxy-1.2-diphenyl-äthan $C_{15}H_{15}OCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Stilben in Methanol bei 40—60° (JACKSON, *Am. Soc.* **48**, 2173). — Krystalle (aus Methanol). F: 96—97°.

α'-Brom-α-methoxy-dibenzyl, 2-Brom-1-methoxy-1.2-diphenyl-äthan $C_{15}H_{15}OBr = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Bromdampf auf eine methylalkoholische Lösung von Stilben bei 40—50° (JACKSON, *Am. Soc.* **48**, 2170). — Krystalle (aus Methanol). F: 115,5—116,5°.

α'-Nitro-α-acetoxy-dibenzyl, 2-Nitro-1-acetoxy-1.2-diphenyl-äthan $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Entstand mitunter neben anderen Produkten aus Stilbenpseudonitrosit beim Kochen in Eisessig unter Einleiten von Kohlendioxyd (WIELAND, BLÜMICH, *A.* **424**, 83). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 99—100°.

3.4'-Dinitro-α-oxy-dibenzyl, [3-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-carbinol, α-[3-Nitro-phenyl]-β-[4-nitro-phenyl]-äthylalkohol $C_{14}H_{12}O_5N_2 = (O_2N)^4C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4(NO_2)^3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-benzaldehyd und 4-Nitro-phenylessigsäure mit Piperidin anfangs auf 110°, dann auf 150°, neben anderen Produkten (HARRISON, WOOD, *Soc.* **1926**, 580). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148°. Löslich in Alkohol, Eis-

[1]) Das so erhaltene Präparat schmolz bei 61—62° und gab mit einem durch Reduktion von Benzoin dargestellten Präparat Schmelzpunktsdepression (ISHIBASHI).

essig, Äthylacetat und Aceton, schwer löslich in Äther und Benzol. — Bei der Einw. von Chromsäure in Eisessig bei 50° entsteht [3-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-keton. Gibt beim Erhitzen mit Piperidin oder bei Behandlung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure 3.4'-Dinitro-stilben.

4. ***4-Oxy-α-methyl-diphenylmethan, 1-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Inaktive Form (H 685). *B.* Aus Methylphenylcarbinol und Phenol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Petroläther unterhalb 40° (HUSTON, LEWIS, GROTEMUT, *Am. Soc.* **49**, 1366). — Kp_5: 165—170°.

1-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthan $C_{15}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthylen mit Natrium und absol. Alkohol (LÉVY, GALLAIS, ABRAGAM, *Bl.* [4] **43**, 878). — Kp_{19}: 180—182°. D: 1,060. n_D^{20}: 1,5735.

5. ***1-Oxy-1.1-diphenyl-äthan, 1.1-Diphenyl-äthanol-(1), Methyldiphenylcarbinol, α.α-Diphenyl-äthylalkohol*** $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot OH$ (H 685; E I 330). *B.* Aus Benzophenon und Berylliumdimethyl (GILMAN, SCHULZE, *Soc.* **1927**, 2668). Aus Phenylmagnesiumbromid durch Umsetzung mit Acetylchlorid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit verd. Essigsäure (GILMAN, FOTHERGILL, PARKER, *R.* **48**, 750). Beim Behandeln von Thioessigsäure-S-äthylester mit Phenylmagnesiumbromid (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* **119**, 1191, 1196). Zur Bildung aus Benzophenon und Methylmagnesiumjodid in Äther vgl. GIRAL, SÁNCHEZ, *An. Soc. españ.* **12** [1914], 210. Aus dem Reaktionsprodukt von Benzophenondimethylacetal und Natrium in Äther durch Einw. von Alkohol oder von Kohlendioxyd, neben geringen Mengen anderer Produkte (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 38).

F: 81° (ZELINSKY, GAWERDOWSKAJA, *B.* **61**, 1052; SCHMALFUSS, *J. pr.* [2] **108**, 90; GIRAL, SÁNCHEZ, *An. Soc. españ.* **12**, 210). Kp: 260° (Zers.) (GIR., S.); Kp_{12}: 154—155° (ANSCHÜTZ, HILBERT, *B.* **54**, 1856). D^{15}: 1,1059 (GIR., S.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum: RAMART-LUCAS, *C. r.* **189**, 803. In Alkohol lösen sich bei 14° 14,2% (GIR., S.). Schwer löslich in Petroläther (WIENHAUS, TREIBS, *B.* **56**, 1651). Löst sich in Eisessig + Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe (SKRAUP, FREUNDLICH, *B.* **55**, 1079), in Überchlorsäure mit gelber Farbe (MADELUNG, VÖLKER, *J. pr.* [2] **115**, 37). Entfärbung der Lösung in Eisessig-Schwefelsäure durch 75%igen Alkohol: SK., F. — Liefert beim Leiten über platinierte Kohle in Wasserstoff-Atmosphäre bei 300° 9-Methyl-fluoren, beim Leiten über aktive Kohle 1.1-Diphenyl-äthan (Z., GA.). Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in Eisessig (AN., H.), beim Lösen in konz. Schwefelsäure oder Perchlorsäure (MA., VÖ., *J. pr.* [2] **115**, 37) sowie beim Behandeln mit Chromschwefelsäure oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid und Kaliumcarbonat in Benzol (GIRAL, SÁNCHEZ, *An. Soc. españ.* **12**, 218) α.α-Diphenyl-äthylen. Die Lösung in Eisessig liefert beim Behandeln mit 1 Mol Salpetersäure hauptsächlich β-Nitro-α.α-diphenyl-äthylalkohol; bei Einw. von 1/2 Mol Salpetersäure ließ sich α.α-Diphenyl-äthylen in den Reaktionsprodukten nachweisen (AN., H.). Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in absol. Äther 1.1.3.3-Tetraphenyl-buten-(1)(?) (E II 5, 685) und ein Öl von durchdringendem, campherähnlichem Geruch. (BLICKE, POWERS, *Am. Soc.* **51**, 3383; LEBEDEW, Mitarb., *B.* **56**, 2349). — Nachweis durch Farbreaktionen: GIR., S., *An. Soc. españ.* **12**, 211. — Das Benzoat schmilzt bei 115°, das Phenylurethan bei 119° (GIR., S., *An. Soc. españ.* **12**, 212, 216).

1-Methoxy-1.1-diphenyl-äthan, Methyl-[α.α-diphenyl-äthyl]-äther $C_{15}H_{16}O = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyldiphenylcarbinol beim Behandeln mit Methanol und Schwefelsäure (ZIEGLER, SCHNELL, *A.* **437**, 242). — Nadeln (aus Methanol). F: 35—36°. Kp_{12}: 140°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Methanol. — Liefert beim Behandeln mit Kalium in absol. Äther [α.α-Diphenyl-äthyl]-kalium.

Chromsäure-bis-[α.α-diphenyl-äthylester], Bis-[α.α-diphenyl-äthyl]-chromat $C_{28}H_{26}O_4Cr = [(C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot O]_2CrO_2$. *B.* Aus Methyldiphenylcarbinol beim Schütteln mit Chromtrioxyd in Petroläther (WIENHAUS, TREIBS, *B.* **56**, 1651). — Rotes Öl. Leicht löslich in Petroläther.

2-Brom-1-methoxy-1.1-diphenyl-äthan $C_{15}H_{15}OBr = (C_6H_5)_2C(CH_2Br) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf 1.2-Dibrom-1.1-diphenyl-äthan (LIPP, *B.* **56**, 570; vgl. dazu ZIEGLER, RICHTER, SCHNELL, *A.* **443**, 173 Anm. 1). — Prismen oder Platten (aus verd. Alkohol). F: 73—74,5° (korr.). — Beständig gegen siedendes Dimethylanilin und gegen konzentrierte wäßrige Kalilauge. Beim Schmelzen mit Ätzkali erhält man Tolan.

2-Brom-1-äthoxy-1.1-diphenyl-äthan $C_{16}H_{17}OBr = (C_6H_5)_2C(CH_2Br) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf 1.2-Dibrom-1.1-diphenyl-äthan in wenig Alkohol (LIPP, *B.* **56**, 570; vgl. dazu ZIEGLER, RICHTER, SCHNELL, *A.* **443**, 173 Anm. 1). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 98—99° (korr.).

2-Nitro-1-oxy-1.1-diphenyl-äthan, Nitromethyl-diphenyl-carbinol, β-Nitro-α.α-diphenyl-äthylalkohol $C_{14}H_{13}O_3N = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot NO_2$ (H 685). Zur Konstitution vgl. ANSCHÜTZ, HILBERT, *B.* **54**, 1856. — *B.* Zur Bildung aus 1.1-Diphenyl-äthan oder α.α-Diphenyl-äthylen in Eisessig durch Behandeln mit Salpetersäure vgl. A., H. Durch Einw. von absol. Salpetersäure auf α.α-Diphenyl-äthylen in trocknem Tetrachlorkohlenstoff bei —10° (WIELAND, RAHN, *B.* **54**, 1773). Neben 1.2-Dinitro-1.1-diphenyl-äthan durch Einleiten von Stickstoffdioxyd in eine Lösung von α.α-Diphenyl-äthylen in trocknem Petroläther unter Kühlung (W., R.). Entsteht neben anderen Produkten aus α.α-Diphenyl-äthylen durch Behandeln mit feuchtem N_2O_3 in Petroläther unter starker Kühlung (LIPP, *A.* **449**, 21). Als Hauptprodukt durch Einw. von 1 Mol Salpetersäure auf eine Lösung von Methyldiphenylcarbinol in Eisessig (A., H., *B.* **54**, 1858). — Liefert bei der Reduktion mit Zink in Eisessig Aminomethyl-diphenyl-carbinol (KONOWALOW, JAZEWITSCH, Ж. **37**, 544; *C.* **1905** II, 825; A., H., *B.* **57**, 1697). Die alkoh. Lösung liefert bei allmählichem Zusatz einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung der berechneten Menge Zinn(II)-chlorid in Alkohol unter Kühlung Benzophenon und Methylamin (A., H., *B.* **57**, 1698).

2-Nitro-1-methoxy-1.1-diphenyl-äthan $C_{15}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2C(CH_2\cdot NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Behandeln von β-Nitro-α.α-diphenyl-äthylen mit Natriummethylat (ANSCHÜTZ, HILBERT, *B.* **57**, 1698). — Krystalle (aus Äther). F: 91—92°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Essigester, Methanol und Benzol, sehr schwer in Petroläther.

2.2-Dinitro-1-oxy-1.1-diphenyl-äthan, Dinitromethyl-diphenyl-carbinol, β.β-Dinitro-α.α-diphenyl-äthylalkohol $C_{14}H_{12}O_5N_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(NO_2)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben anderen Produkten aus β.β-Dinitro-α.α-diphenyl-äthylen durch Kochen mit überschüssiger methylalkoholischer Kalilauge (LIPP, *A.* **449**, 22). — Zerfällt schon bei Zimmertemperatur, schneller beim Erhitzen im Vakuum auf 70°, in Dinitromethan und Benzophenon. — $KC_{14}H_{11}O_5N_2$. Orangefarbene Nädelchen (aus Methanol + Äther). Leicht löslich in Wasser.

6. ***2-Oxy-1.1-diphenyl-äthan, 1.1-Diphenyl-äthanol-(2), Benzhydrylcarbinol, β.β-Diphenyl-äthylalkohol*** $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Diphenyl-acetamid oder von Diphenylessigsäure-benzylester mit Natrium und Alkohol (RAMART, AMAGAT, *C. r.* **179**, 901; *A. ch.* [10] **8**, 290). — Krystalle (aus Alkohol). F: 61—62°. Kp_{12}: 190—192°; Kp_{20}: 190—195°. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol. Ultraviolett-Absorptionsspektrum: RAMART-LUCAS, *C. r.* **189**, 803. — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in trocknem Benzol und nachfolgenden Destillation zuerst bei gewöhnlichem, später bei vermindertem Druck Stilben (R., A., *A. ch.* [10] **8**, 312). — Phenylurethan $C_{21}H_{19}O_2N$. F: 138—139° (R., A., *A. ch.* [10] **8**, 290).

7. ***4-Oxy-2-methyl-diphenylmethan, 3-Methyl-4-benzyl-phenol, 4-Benzyl-m-kresol*** $C_{14}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$]

4-Methoxy-2-methyl-diphenylmethan(?), 3-Methyl-4(?)-benzyl-anisol $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methyl-m-tolyl-äther mit Benzylchlorid in Petroläther in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid und nachfolgender Zersetzung mit kaltem Wasser, neben 5-Methoxy-1-methyl-2.4-dibenzyl-benzol (STADNIKOW, BARYSCHEWA, *B.* **61**, 1999). — Kp_{20}: 181—187°. D_4^{16}: 1,0466. n_D^{16}: 1,5767.

8. ***α-Oxy-2-methyl-diphenylmethan, Phenyl-o-tolyl-carbinol, 2-Methylbenzhydrol*** $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (E I 330). *B.* Aus 1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1.2-di-o-tolyl-äthan durch Einw. von heißer alkoholischer Kalilauge oder durch Erhitzen auf 120—125°, neben Phenyl-o-tolyl-keton (BOYD, HATT, *Soc.* **1927**, 906). — F: 92,5° (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2032), 98—98,5° (B., H.).

9. ***2-Oxy-3-methyl-diphenylmethan, 2-Methyl-6-benzyl-phenol, 6-Benzyl-o-kresol*** $C_{14}H_{14}O$, Formel I. *B.* Durch längeres Kochen von o-Kresol-natrium mit der theoretischen Menge Benzylchlorid in Toluol (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2033). — Nadeln (aus Ligroin). F: 51—52°. Kp_{15}: 187—188°. Löslich in Alkalien und Schwefelsäure.

[Formeln I, II, III: I. C_6H_5—CH_2—C_6H_3(OH)(CH_3); II. C_6H_5—CH_2—C_6H_3(CH_3)·OH; III. C_6H_5—CH_2—C_6H_3(CH_3)(OH)]

10. ***4-Oxy-3-methyl-diphenylmethan, 2-Methyl-4-benzyl-phenol, 4-Benzyl-o-kresol*** $C_{14}H_{14}O$, Formel II. *B.* Aus o-Kresol und Benzylalkohol in Gegenwart von 70%iger Schwefelsäure (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 735). — Krystalle (aus Petrol-

äther). F: 35°. — Anthelmintische Wirkung: SCHULEMANN, *Dtsch. med. Wchschr.* **46** [1920], 1051; *C.* **1920** III, 729.

Oxalsäure-bis-[2-methyl-4-benzyl-phenylester], Bis-[2-methyl-4-benzyl-phenyl]-oxalat $C_{30}H_{26}O_4$ = $[C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO-]_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 109° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 736).

11. ***6-Oxy-3-methyl-diphenylmethan, 4-Methyl-2-benzyl-phenol, 2-Benzyl-p-kresol*** $C_{14}H_{14}O$, Formel III auf S. 640. *B.* Neben anderen Produkten aus p-Kresolnatrium beim Erhitzen mit Benzylchlorid in Toluol (CLAISEN, *A.* **442**, 241; D.R.P. 412169; *C.* **1925** II, 94; *Frdl.* **15**, 267). — Dickflüssiges Öl. Kp_{12}: 180—182°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 144,5—145°.

12. ***α-Oxy-4-methyl-diphenylmethan, Phenyl-p-tolyl-carbinol, 4-Methyl-benzhydrol*** $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 686; E I 330). *B.* Neben anderen Produkten bei längerem Erhitzen von p-Tolyl-benzyl-äther mit Natrium im Rohr auf 100° (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2030). — F: 53—54°.

13. ***6-Oxy-3-äthyl-diphenyl, 4-Äthyl-2-phenyl-phenol*** $C_{14}H_{14}O$, Formel IV. *B.* Durch 8-stdg. Kochen von 6-Oxy-3-acetyl-diphenyl mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 107). — Gelbliches Öl. Kp_{18}: 171—172°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 114—115°.

14. ***2-Oxy-3.5-dimethyl-diphenyl, 4-Oxy-5-phenyl-m-xylol, 2.4-Dimethyl-6-phenyl-phenol*** $C_{14}H_{14}O$, Formel V.

2-Oxy-3.5-bis-brommethyl-diphenyl $C_{14}H_{12}OBr_2 = C_6H_5\cdot C_6H_2(OH)(CH_2Br)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-3.5-bis-oxymethyl-diphenyl und Bromwasserstoff in kaltem Eisessig (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 104). — Nadeln (aus Eisessig). F: 100,5—101°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther. — Gibt mit kaltem Methanol einen öligen Dimethyläther, mit Anilin ein festes Dianilinoderivat.

IV. [Formel: C_2H_5, OH] V. [Formel: OH CH_3, CH_3] VI. [Formel: OH, $\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH_2$]

15. ***1-Oxy-2-[buten-(1)-yl-(3)]-naphthalin, 2-[α-Methyl-allyl]-naphthol-(1)*** $C_{14}H_{14}O$, Formel VI. Zur Konstitution vgl. CLAISEN, TIETZE, *B.* **59**, 2347 Anm. 4. — *B.* Durch wiederholte Vakuumdestillation von [β-Butenyl]-α-naphthyl-äther, neben anderen Produkten (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 545). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 177—180° (v. B., SCH.).

1-Methoxy-2-[α-methyl-allyl]-naphthalin $C_{15}H_{16}O = CH_2{:}CH\cdot CH(CH_3)\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. Öl. Kp_{13}: 164—166° (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 545).

16. ***5-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, 5.6.7.8-Tetrahydro-anthrol-(1), ar. Tetrahydro-α-anthrol*** $C_{14}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Brom-1-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen beim Kochen mit Diäthylanilin, neben 1-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* **56**, 629). — Pulver (aus Ligroin). F: 124°. — Bräunt sich an der Luft. Kuppelt mit diazotiertem p-Nitro-anilin zu einem violetten Azofarbstoff.

[Formel: HO, CH_2, CH_2, CH_2, CH_2]

17. ***1-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrol-(1), ac. Tetrahydro-α-anthrol*** $C_{14}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrierung von 1-Oxy-9.10-dihydro-anthracen in Gegenwart von Nickel erst bei 210° und Unterbrechung der Wärmezufuhr zu Beginn der Wasserstoffaufnahme, neben anderen Produkten (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 90, 102). — Krystalle (aus Ligroin). F: 109—110°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 153—154°.

[Formel: H, C, OH, CH_2, CH_2, CH_2]

18. ***2-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrol-(2), ac. Tetrahydro-β-anthrol*** $C_{14}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen durch katalytische Druckhydrierung von 2-Oxy-9.10-dihydro-anthracen in Gegenwart von Nickel unter Anwendung von 1 Mol Wasserstoff (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 109). Aus β-Anthrol bei Einw. von 1 Mol Wasserstoff im Autoklaven in Gegenwart von Nickel oberhalb 200° (v. BR., B., *A.* **472**, 106). Neben anderen Produkten aus β-Anthramin bei Einw. von 2 Mol Wasserstoff in Dekalin im Autoklaven in

[Formel: CH_2, CH·OH, CH_2, CH_2]

Gegenwart von Nickel (v. BR., B., *A.* **472**, 118). — Blättchen von schwach violetter Fluorescenz (aus Benzol). F: 148°. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Benzol und Alkohol. Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Unlöslich in Alkalien. — Läßt sich unzersetzt destillieren. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Phthalsäure. — Das Phenylurethan schmilzt bei 150°. — Pikrat $C_{14}H_{14}O + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 142° (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 106). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Acetat, 2-Acetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen $C_{16}H_{16}O_2 = C_{14}H_{13}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen und Acetanhydrid (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 106). — Krystalle (aus Methanol). F: 75—76°.

19. ***9-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, 1.2.3.4-Tetrahydro-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Als Hauptprodukt der Hydrierung von Anthranol in Dekalin in Gegenwart von Nickel bei 200° mit 4 Atomen Wasserstoff unter Druck, neben anderen Produkten (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2676). In geringer Menge bei der Druckhydrierung von 9.10-Dihydro-anthranol in Dekalin in Gegenwart von Nickel bei 200° mit 2 Atomen Wasserstoff (v. BR., B.). Bei der Druckhydrierung von Anthrachinon in Dekalin in Gegenwart von Nickel bei 160—170° mit 8 Atomen Wasserstoff (v. BR., B.). — Blaßgelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin und Dekalin, sehr schwer in Petroläther. Löst sich in Alkalilaugen leicht. Die alkal. Lösungen fluorescieren gelbgrün, während die Lösungen des freien 1.2.3.4-Tetrahydro-anthranols kaum fluorescieren. Wird aus den alkal. Lösungen durch Säuren unverändert gefällt. — Bei der Oxydation mit der berechneten Menge Chromtrioxyd in Eisessig erhält man 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon und wenig Anthrachinon (v. BR., B.). Liefert bei der Druckhydrierung in Dekalin in Gegenwart von Nickel bei 160—170° mit 4 Atomen Wasserstoff als Hauptprodukt 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthranol, mit 6 Atomen Wasserstoff hauptsächlich 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen (v. BR., B.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak entsteht etwas Anthracen (v. BR., B., FIESER, *A.* **459**, 302 Anm.). Liefert mit Brom in Eisessig 10-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-anthranol-(9) (v. BR., B.). Läßt sich weder in schwefelsaurer noch in essigsaurer Lösung nitrieren (v. BR., B.). Liefert in schwach angesäuerter alkoholischer Lösung mit 1 Mol Amylnitrit oder Natriumnitrit 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon und geringe Mengen 10-Nitroso-1.2.3.4-tetrahydro-anthranol-(9) und Di-tetrahydro-dianthranol (v. BR., B.). Kuppelt leicht mit Diazoverbindungen (v. BR., B.). Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion (v. BR., B.).

9-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen $C_{15}H_{16}O = C_{14}H_{13}\cdot O\cdot CH_3$. Rötlichgelbes Öl. Kp_{14}: 197° (geringe Zersetzung) (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2676).

9-Acetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen $C_{16}H_{16}O_2 = C_{14}H_{13}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Violett fluorescierende Nadeln (aus Alkohol). F: 109° (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2676). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Die Lösungen fluorescieren. — Läßt sich nicht nitrieren.

10-Brom-9-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, 10-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-anthranol-(9) $C_{14}H_{13}OBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-anthranol-(9) und Brom in Eisessig (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2677). — Blättchen (aus 70%iger Essigsäure). F: 123°. Löslich in Alkalilaugen.

10-Nitroso-9-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, 10-Nitroso-1.2.3.4-tetrahydro-anthranol-(9) $C_{14}H_{13}O_2N$, Formel I, ist desmotrop mit 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon-monoxim, Formel II (Syst. Nr. 675).

I. II. III. IV.

20. ***9 (oder 10)-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 1.2.3.4 (oder 5.6.7.8)-Tetrahydro-phenanthrol-(9)*** $C_{14}H_{14}O$, Formel III oder IV. *B.* Neben anderen Produkten bei der Druckhydrierung von Phenanthrenchinon in Dekalin in Gegenwart von Nickel durch Aufnahme von 2 H-Atomen bei 160° und 6 weiteren H-Atomen bei 240—250° (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2681). — Nadeln (aus Petroläther). F: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther und Ligroin. Leicht löslich in Alkalilaugen; wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. — Liefert mit der berech-

neten Menge Chromtrioxyd in Eisessig eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_2$, vermutlich 1.2.3.4-Tetrahydro-phenanthrenchinon (Syst. Nr. 675). Verbraucht in Eisessig 1 Mol Brom unter Bildung einer glasartigen Masse. Acetyl- und Benzoylverbindung sind ölig, die p-Nitrobenzoylverbindung krystallisiert schlecht. Kuppelt mit Diazoverbindungen.

4. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O$.

1. ***1-Phenyl-3-[2-oxy-phenyl]-propan, 2-Oxy-dibenzylmethan*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot OH$ (E I 330). *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-chroman mit Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad (GREENWOOD, NIERENSTEIN, *Soc.* **117**, 1595). — Nadeln (aus Petroläther). F: 21,5°. Gibt in Alkohol mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

2-Methoxy-dibenzylmethan $C_{16}H_{18}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf 1-Phenyl-3-[2-oxy-phenyl]-propan (GREENWOOD, NIERENSTEIN, *Soc.* **117**, 1595). — Viscoses Öl. Kp_{11-12}: 143—147°.

2. ***1-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-propan, 4-Oxy-dibenzylmethan*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2.3-Dibrom-1-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{16}H_{16}OBr_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) in Chloroform bei 0° (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2386). — Prismen (aus Petroläther). F: 119° (I., SHOPPEE, *Soc.* **1929**, 450). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (I., P.). — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Zinkstaub und anschließender Einw. von etwas Silber in absol. Alkohol 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) (I., SH.).

1.2-Dibrom-1-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{16}H_{16}OBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf 1-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) in Chloroform bei 0° (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2388). — Prismen (aus Ligroin). F: 94° (I., SHOPPEE, *Soc.* **1929**, 450). — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Zinkstaub und anschließender Einw. von etwas Silber in absol. Alkohol 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) (I., SH.).

3. ***1-Oxy-1.3-diphenyl-propan, 1.3-Diphenyl-propanol-(1), Phenyl-β-phenäthyl-carbinol, α.γ-Diphenyl-propylalkohol, Hydrochalkol*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. Für die von Hydrochalkol abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die nebenstehend angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht.

(3, 2, 4, 5, 6 ring) $\cdot \overset{\beta}{C}H_2\cdot\overset{\alpha}{C}H_2\cdot CH(OH)\cdot$ (2′, 3′, 4′, 5′, 6′ ring)

a) ***Rechtsdrehendes Phenyl-β-phenäthyl-carbinol.*** *B.* Durch Spaltung des sauren Phthalsäureesters des inaktiven Phenyl-β-phenäthyl-carbinols mit Brucin und Strychnin und Verseifen des sauren Phthalsäureesters der rechtsdrehenden Form mit Natronlauge (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1098). — Krystalline Masse. F: 54°. Kp_{15}: 195°. Ist nicht flüchtig mit Wasserdampf. D_4^t zwischen 20° (1,0661) und 140° (0,9640): H., K. $[\alpha]_D^{20}$: +16,1°; $[\alpha]_D^{140}$: +18,6° (unverdünnt). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: H., K.

Formiat $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CHO)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von rechtsdrehendem Phenyl-β-phenäthyl-carbinol mit überschüssiger Ameisensäure auf 100° (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1098). — Kp_{15}: 195°. D_4^{20}: 1,0790; D_4^{140}: 0,9741. n_{671}^{20}: 1,5526; n_D^{20}: 1,5584; n_{546}^{20}: 1,5624; n_{436}^{20}: 1,5818. Rotationsdispersion bei 20° und 140°: H., K.

Acetat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von rechtsdrehendem Phenyl-β-phenäthyl-carbinol mit Acetanhydrid auf 100° (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1100). — Kp_2: 165°. D_4^t zwischen 15° (1,0709) und 140° (0,9672): H., K. n_{671}^{20}: 1,5306; n_D^{20}: 1,5451; n_{546}^{20}: 1,5497; n_{436}^{20}: 1,5664. Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: H., K.

b) ***Linksdrehendes Phenyl-β-phenäthyl-carbinol.*** *B.* Durch Spaltung des sauren Phthalsäureesters des inaktiven Phenyl-β-phenäthyl-carbinols mit Brucin und Strychnin und Verseifen des sauren Phthalsäureesters mit Natronlauge (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1098). — Krystalline Masse. F: 54°. Kp_{15}: 195°. Ist nicht flüchtig mit Wasserdampf. $[\alpha]_D$: —20,2° (Cyclohexan; c = 5), —15,6° (Alkohol; c = 5), —25,4° (Schwefelkohlenstoff; c = 5) (H., K.).

Formiat $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CHO)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von linksdrehendem Phenyl-β-phenäthyl-carbinol mit überschüssiger Ameisensäure auf 100° (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1098). — D_4^t zwischen 16,4° (1,0821) und 114,5° (1,0016): H., K. Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: H., K.

c) ***Inaktives Phenyl-β-phenäthyl-carbinol, inaktiver α.γ-Diphenyl-propylalkohol*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (H 686; E I 331). *B.* Zur Bildung aus Benzylidenacetophenon nach HARRIES, HÜBNER (*A.* **296** [1897], 325) vgl. HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1097. Aus Benzylidenacetophenon durch Hydrierung mit 4 Atomen Wasserstoff in Aceton bei etwa 17° in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 295). — F: 45,5° (HE., K.). Kp: 318—320°; Kp_{20}: 200° (HE., K.); Kp_{18}: 195° (STR., GR.); Kp_{13}: 188—191°; Kp_2: 151—153° (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] **119**, 114). D^{23}: 1,0614 (PF., Mitarb.). n_D^{23}: 1,5724 (PF., Mitarb.). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 130° neben anderen Produkten 1.3-Diphenyl-propen (PF., Mitarb.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure orangegelb (STR., G.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 83—84° (STR., GR.).

α-Phenyl-γ-[2-chlor-phenyl]-propylalkohol, 2-Chlor-hydrochalkol $C_{15}H_{15}OCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 2-Chlor-chalkon mit Natriumamalgam und Alkohol; Reinigung über das 4-Nitro-benzoat (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] **119**, 120). — Hellorangefarbenes, sehr zähflüssiges Öl. Kp_{1-2}: 152—154° (Zers.). D^{21}: 1,1636. n_D^{19}: 1,5831. — Phenylurethan $C_{22}H_{20}O_2NCl$. F: 100,5°.

Bis-[β.γ-dibrom-α.γ-diphenyl-propyl]-äther, β.γ.β'.γ'-Tetrabrom-α.γ.α'.γ'-tetraphenyl-dipropyläther $C_{30}H_{26}OBr_4 = [C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)]_2O$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Bis-[α.γ-diphenyl-allyl]-äther in Chloroform (SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 2570). — Hellgelbes Öl.

2.3-Dibrom-1-acetoxy-1.3-diphenyl-propan, [β.γ-Dibrom-α.γ-diphenyl-propyl]-acetat $C_{17}H_{16}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Neben der höherschmelzenden Form beim Behandeln von [α.γ-Diphenyl-allyl]-acetat mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 916). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°.

b) Höherschmelzende Form. *B.* siehe bei der isomeren Verbindung. — Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177° (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 916).

2.3-Dibrom-1-acetoxy-3 (oder 1)-phenyl-1 (oder 3)-[4-chlor-phenyl]-propan $C_{17}H_{15}O_2ClBr_2 = C_6H_4Cl\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$ (Formel I) oder $C_6H_4Cl\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$ (Formel II). *B.* Neben einem Isomeren (s. u.) durch Einw. von 4-Chlor-phenylmagnesiumjodid auf Zimtaldehyd in Äther, Kochen des entstandenen Gemisches von α-Phenyl-γ-[4-chlor-phenyl]-allylalkohol und γ-Phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-allylalkohol mit Acetanhydrid und Behandeln des entstandenen Acetatgemisches mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 918). — Prismen (aus Alkohol). F: 193—194°.

2.3-Dibrom-1-acetoxy-1 (oder 3)-phenyl-3 (oder 1)-[4-chlor-phenyl]-propan $C_{17}H_{15}O_2ClBr_2$, Formel II oder I. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Alkohol). F: 180° (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 918).

4. ***2-Oxy-1.3-diphenyl-propan, 1.3-Diphenyl-propanol-(2), Dibenzylcarbinol, β.β'-Diphenyl-isopropylalkohol*** $C_{15}H_{16}O = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot OH$ (H 686). *B.* Aus Dibenzylketon beim Behandeln mit Magnesium in Methanol (ZECHMEISTER, ROM, *A.* **468**, 123). — Kp_{15}: 198—199°. — Liefert bei der Vakuumdestillation in Gegenwart von Kieselgur 1.3-Diphenyl-propen (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] **8**, 310).

5. ***α-Oxy-α-methyl-dibenzyl, 2-Oxy-1.2-diphenyl-propan, 1.2-Diphenyl-propanol-(2), Methyl-phenyl-benzyl-carbinol, α.β-Diphenyl-isopropylalkohol*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_5$ (H 687; E I 331). F: 51° (ZELINSKY, GAWERDOWSKAJA, *B.* **61**, 1052). Kp_{14}: 179° (Z., G.). — Liefert beim Leiten über platinierte Kohle in Wasserstoff-Atmosphäre bei 300° 9-Methyl-phenanthren, beim Leiten über aktive Kohle 1.2-Diphenyl-propan (Z., G.). Gibt bei der Einw. von Phosphorpentoxyd α-Methylstilben (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] **8**, 317).

H 687, Z. 17 v. o. statt „Benzylmagnesiumbromid" lies „Benzylmagnesiumchlorid".

6. ***α-Oxymethyl-dibenzyl, 3-Oxy-1.2-diphenyl-propan, 1.2-Diphenyl-propanol-(3), β.γ-Diphenyl-propylalkohol*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot OH$ (H 687). *B.* Aus α.β-Diphenyl-propionsäureamid bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* **184**, 32; *A. ch.* [10] **8**, 289). Neben anderen Produkten aus α-Phenylzimtsäureäthylester bei der Einw. von überschüssigem Natrium in Alkohol (v. BRAUN, MANZ, *A.* **468**, 265). — Dickflüssig. Kp_{13}: 185—188° (v. BR., M.); Kp_{15}: 190° (R.-L., A.). — Liefert bei der Vakuumdestillation in Gegenwart von Kieselgur ein Gemisch von 1.3-Diphenyl-propen und wenig 2.3-Diphenyl-propen-(1) (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] **8**, 309). Gibt mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 130° β.γ-Diphenylpropylbromid (v. BR., M.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromwasserstoff bei 80°: LEVENE, ROTHEN, *J. biol. Chem.* **81**, 361. — Phenylurethan $C_{22}H_{21}O_2N$. F: 92—93° (R., A., *A. ch.* [10] **8**, 290).

7. ***6-Oxy-3-methyl-dibenzyl, 2-β-Phenäthyl-p-kresol*** $C_{15}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel¹). *B.* Neben anderen Produkten bei längerem Erwärmen von [2.4-Dimethyl-phenyl]-benzyl-äther mit Natrium im Rohr auf 100° oder beim Erhitzen dieses Äthers mit Natrium im Wasserstoffstrom auf 200—230° (SCHORIGIN, *B.* **58**, 2034). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{15}: 193—194°. D_4^{16}: 1,060. Löslich in konz. Schwefelsäure. — Das Phenylurethan schmilzt bei 114—115°.

8. ***α-Oxy-3-methyl-dibenzyl, 2-Oxy-1-phenyl-2-m-tolyl-äthan*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

α'-Nitro-α-methoxy-3-methyl-dibenzyl, 1-Nitro-2-methoxy-1-phenyl-2-m-tolyl-äthan $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus α'-Nitro-3-methyl-stilben durch Lösen in methylalkoholischer Alkalilauge (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **468**, 243). — Krystalle (aus Methanol). F: 89°. — Gibt beim Erhitzen mit 30%iger methylalkoholischer Kalilauge 3-Methyl-benzil-α-dimethylacetal-α'-oxim. Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig 1-Amino-2-methoxy-1-phenyl-2-m-tolyl-äthan (Schmelzpunkt des Hydrochlorids 223°).

b) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form durch Einw. von Natriummethylat-Lösung auf rohes α'-Nitro-3-methyl-stilben (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **468**, 213, 243). — Tafeln (aus Methanol). F: 129°. — Gibt beim Erhitzen mit 30%iger methylalkoholischer Kalilauge 3-Methyl-benzil-α-dimethylacetal-α'-oxim. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 1-Amino-2-methoxy-1-phenyl-2-m-tolyl-äthan (Schmelzpunkt des Hydrochlorids 235°).

9. ***α-Oxy-4-methyl-dibenzyl, 2-Oxy-1-phenyl-2-p-tolyl-äthan, 1-Phenyl-2-p-tolyl-äthanol-(2), p-Tolyl-benzyl-carbinol, β-Phenyl-α-p-tolyl-äthylalkohol*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 687). *B.* Aus p-Toluylaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] **8**, 315). — Liefert bei der Wasserabspaltung 4-Methyl-stilben.

α'-Nitro-α-methoxy-4-methyl-dibenzyl, 1-Nitro-2-methoxy-1-phenyl-2-p-tolyl-äthan $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Entsteht in undurchsichtiger Reaktion bei der Kondensation von p-Toluylaldehyd und Phenylnitromethan in Alkohol in Gegenwart von Methylamin-hydrochlorid und Soda in der Kälte, neben anderen Produkten (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **468**, 254). — Prismen (aus Methanol). F: 93°. — Geht beim Lösen in methylalkoholischer oder alkoholischer Kalilauge und Fällen mit Kohlendioxyd in die höherschmelzende Form über. Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge α'-Nitro-4-methyl-stilben.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Beim Lösen von α'-Nitro-4-methyl-stilben in methylalkoholischer Alkalilauge, Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Kohlendioxyd (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **468**, 255). Beim Lösen der niedrigerschmelzenden Form in methylalkoholischer Kalilauge und Fällen mit Kohlendioxyd (M., Mitarb.). — Nadeln. F: 101—102°.

α'-Nitro-α-äthoxy-4-methyl-dibenzyl, 1-Nitro-2-äthoxy-1-phenyl-2-p-tolyl-äthan $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Lösen von α'-Nitro-4-methyl-stilben in alkoh. Alkalilauge, Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Kohlendioxyd (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **468**, 255). — Krystalle. F: 95—96°.

10. ***2-Oxy-α-äthyl-diphenylmethan, 1-Phenyl-1-[2-oxy-phenyl]-propan*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Phenyl-chroman mit Natrium in Alkohol (GREENWOOD, NIERENSTEIN, *Soc.* **117**, 1597). — Viscoses Öl. Kp_{5-6}: 214—216°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad 2-Oxy-diphenyl-essigsäure. Gibt in Alkohol mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

1-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propan $C_{16}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Diazomethan auf 1-Phenyl-1-[2-oxy-phenyl]-propan in Äther (GREENWOOD, NIERENSTEIN, *Soc.* **117**, 1598). — Viscoses Öl. Kp_{4-5}: 176—179°.

11. ***4-Oxy-α-äthyl-diphenylmethan, 1-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Äthylphenylcarbinol und Phenol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Petroläther unterhalb 25° (HUSTON, LEWIS, GROTEMUT, *Am. Soc.* **49**, 1366). — Krystalle (aus Petroläther). F: 64,5°. Kp_6: 175—177°. — Methyliert man 4-Oxy-α-äthyl-diphenylmethan mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung und oxydiert mit Chromschwefelsäure, so erhält man 4-Methoxy-benzophenon.

¹) Für diese Verbindung kommt auch die Formulierung als 2.4-Dimethyl-6-benzyl-phenol (s. nebenstehende Formel) in Frage. Beilstein-Redaktion.

12. ***1-Oxy-1.1-diphenyl-propan, 1.1-Diphenyl-propanol-(1), Äthyl-diphenylcarbinol, α.α-Diphenyl-propylalkohol*** $C_{15}H_{16}O = (C_6H_5)_2C(C_2H_5)\cdot OH$ (H 687; E I 331). *B.* Aus Benzophenon durch Einw. von Magnesiumdiäthyl, Magnesiumjodid und Magnesium in Äther und Benzol (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3155). Bei längerer Einw. von Äthylbromid auf die Mono- oder Dinatriumverbindung des Benzophenons in flüssigem Ammoniak (WOOSTER, *Am. Soc.* **50**, 1390). Durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Propionylchlorid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit verd. Essigsäure (G., F., PARKER, *R.* **48**, 750). — Löst sich in Eisessig + Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe; Entfärbung der Lösung durch 75%igen Alkohol: SKRAUP, FREUNDLICH, *B.* **55**, 1079; *A.* **431**, 265. — Liefert beim Leiten über platinierte Kohle bei 300° 9-Äthyl-fluoren, über Aktivkohle Äthyl-diphenyl-methan (ZELINSKY, GAWERDOWSKAJA, *B.* **61**, 1052). Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in Eisessig bei 0° entsteht 1.1-Diphenyl-propen-(1), unter Umständen auch sein Dimeres (LAGRAVE, *A. ch.* [10] **8**, 386). — Natriumverbindung. *B.* Bei kurzer Einw. von Äthylbromid auf die Dinatriumverbindung des Benzophenons in flüssigem Ammoniak (WOOSTER, *Am. Soc.* **50**, 1390). — Kaliumverbindung. *B.* Aus Äthyldiphenylcarbinol und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (W.).

1-Methoxy-1.1-diphenyl-propan, Methyl-[α.α-diphenyl-propyl]-äther $C_{16}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(C_2H_5)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyldiphenylcarbinol und Methanol in Gegenwart von Schwefelsäure (ZIEGLER, SCHNELL, *A.* **437**, 246). — Blättchen (aus Methanol). F: 68—69°. Schwer löslich in Methanol. — Liefert beim Behandeln mit Kalium-Natrium-Legierung in Äther α.α-Diphenyl-propylkalium.

13. ***2-Oxy-1.1-diphenyl-propan, 1.1-Diphenyl-propanol-(2), β.β-Diphenyl-isopropylalkohol*** $C_{15}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Diphenylacetaldehyd und Methylmagnesiumjodid in Äther (LÉVY, GALLAIS, ABRAGAM, *Bl.* [4] **43**, 874). — Krystalle (aus Petroläther). F: 62°. Kp: 305—307°. — Gibt bei der Destillation in Gegenwart von mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein α-Methyl-stilben und 3.3-Diphenyl-propen-(1).

Acetat $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle. F: 77—78° (LÉVY, GALLAIS, ABRAGAM, *Bl.* [4] **43**, 874).

14. ***1-Oxy-2.2-diphenyl-propan, 2.2-Diphenyl-propanol-(1), β.β-Diphenyl-propylalkohol*** $C_{15}H_{16}O = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 331). *B.* Aus α.α-Diphenyl-propionsäurebenzylester bei der Reduktion mit Natrium in einem Gemisch von Alkohol und Toluol (RAMART, AMAGAT, *C. r.* **179**, 900; *A. ch.* [10] **8**, 292). — Hellgelbe, sehr viscose Flüssigkeit. Kp_{14}: 185—190°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther und Benzol. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck in Gegenwart von Phosphorpentoxyd nicht ganz reines α-Methyl-stilben (R., A., *A. ch.* [10] **8**, 316). — Das Phenylurethan schmilzt bei 148—149°.

15. ***1-Oxy-1-phenyl-1-p-tolyl-äthan, 1-Phenyl-1-p-tolyl-äthanol-(1), Methyl-phenyl-p-tolyl-carbinol, α-Phenyl-α-p-tolyl-äthylalkohol*** $C_{15}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$ (H 688; E I 331). Wird durch 3malige Destillation zu α-Phenyl-α-p-tolyl-äthylen dehydratisiert (HURD, WEBB, *Am. Soc.* **49**, 549).

16. ***2-Oxy-1-phenyl-1-p-tolyl-äthan, 1-Phenyl-1-p-tolyl-äthanol-(2), β-Phenyl-β-p-tolyl-äthylalkohol*** $C_{15}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von Phenyl-p-tolyl-essigsäure-benzylester mit Natrium in absol. Alkohol (RAMART, AMAGAT, *C. r.* **179**, 901; *A. ch.* [10] **8**, 292). — Krystalle (aus Alkohol). F: 45—46°. Kp_{12}: 192—193°. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — Die Dehydratation mit Phosphorpentoxyd liefert 4-Methyl-stilben (R., A., *A. ch.* [10] **8**, 314). — Phenylurethan $C_{22}H_{21}O_2N$. F: 79—80°.

17. ***α-Oxy-4-äthyl-diphenylmethan, Phenyl-[4-äthyl-phenyl]-carbinol, 4-Äthyl-benzhydrol*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Äthyl-benzophenon mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge (NORRIS, BLAKE, *Am. Soc.* **50**, 1811). — Nadeln (aus Petroläther). F: 33°.

18. ***α-Oxy-2.2′-dimethyl-diphenylmethan, Di-o-tolyl-carbinol, 2.2′-Dimethyl-benzhydrol*** $C_{15}H_{16}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Di-o-tolyl-keton mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge bei 25° (HATT, *Soc.* **1929**, 1631). Durch Einw. von Magnesium und Magnesiumjodid auf Di-o-tolyl-keton in Äther-Benzol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Schwefelsäure (H.). Beim Kochen von o-Toluylsäureäthylester mit o-Tolylmagnesiumbromid in Äther unter Stickstoff, neben α.α.β.β-Tetra-o-tolyl-äthylenglykol (BOYD, HATT, *Soc.* **1927**, 908). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 119,5° (B., H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot (B., H.).

19. ***α-Oxy-2.4′-dimethyl-diphenylmethan, o-Tolyl-p-tolyl-carbinol, 2.4′-Dimethyl-benzhydrol*** $C_{15}H_{16}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2\cdot CH\cdot OH$. *B.* Man erhitzt α.α′-Di-o-tolyl-α.α′-di-p-tolyl-äthylenglykol auf 145°, kühlt die Schmelze ab und reduziert mit

Zinkstaub und alkoh. Kalilauge (HATT, *Soc.* **1929**, 1631). — Prismen (aus Petroläther). F: 61—61,5°.

20. ***α-Oxy-4.4'-dimethyl-diphenylmethan, Di-p-tolyl-carbinol, 4.4'-Dimethyl-benzhydrol*** $C_{15}H_{16}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot OH$ (H 688; E I 331). *B.* Bei der Reduktion von 4.4'-Dimethyl-benzophenon mit Zink und alkoh. Natronlauge (NORRIS, BLAKE, *Am. Soc.* **50**, 1811). — F: 71° (N., B.). — Gibt mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff ein Produkt, das, für sich oder mit Pyridin erhitzt, Tetra-p-tolyl-äthylen liefert (GILMAN, FLICK, *R.* **48**, 462).

21. ***2-Oxy-3-propyl-diphenyl*** $C_{15}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Oxy-3-propenyl-diphenyl mit der ca. 7-fachen Menge Natrium in siedendem Alkohol (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 109). — Fast farbloses Öl. Kp_{13}: 169—172°. D_4^{16}: 1,0512. n_α^{16}: 1,5746; n_{He}^{16}: 1,5806; n_β^{16}: 1,5961. Wird von 2n-Natronlauge schwer aufgenommen. — Das Phenylurethan schmilzt bei 126,5—127,5°.

HO $CH_2 \cdot C_2H_5$

22. ***6-Oxy-3-propyl-diphenyl*** $C_{15}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Oxy-3-propionyl-diphenyl mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 111). — Öl, das in Kältemischung nicht erstarrt. Kp_{12}: 178° bis 179°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löst sich nur schwer in Natronlauge. — Das Phenylurethan schmilzt bei 132—132,5°.

$CH_2 \cdot C_2H_5$

OH

5. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{18}O$.

1. ***1-Oxy-1.4-diphenyl-butan, 1.4-Diphenyl-butanol-(1), α.δ-Diphenyl-butylalkohol*** $C_{16}H_{18}O = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und γ-Phenylpropylmagnesiumbromid in Äther (STOERMER, SCHENCK, *B.* **61**, 2320). — Nadeln (aus Petroläther). F: 45—46°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 1.4-Diphenyl-butanon-(1).

2. ***2-Oxy-1.4-diphenyl-butan, 1.4-Diphenyl-butanol-(2), Benzyl-β-phenäthyl-carbinol, α.β-Dibenzyl-äthylalkohol*** $C_{16}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Hydrierung von Phenylacetylchlorid in Gegenwart von Platinoxyd bei 200° und 760 mm Druck, neben wenig Phenylacetaldehyd (GRIGNARD, MINGASSON, *C. r.* **185**, 1176). Durch Hydrierung von Phenylacetaldehyd in Gegenwart von Nickel bei 125° unter ca. 25 Atm. Druck, neben β-Phenäthylalkohol (v. BRAUN, KOCHENDÖRFER, *B.* **56**, 2176). — Krystalle. F: 41° (v. BR., K.), 41—42° (GR., M.). Kp_{10}: 204—208° (v. BR., K.). — Gibt mit Phosphorpentachlorid 2-Chlor-1.4-diphenyl-butan (v. BR., K.). Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid im Vakuum auf ca. 200° oder besser mit 2 n-Schwefelsäure im Rohr auf 260—280° einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$, wohl vorwiegend ein Gemisch von 1.4-Diphenyl-buten-(1) und 1.4-Diphenyl-buten-(2) (v. BR., K.).

2-Acetoxy-1.4-diphenyl-butan, [α.β-Dibenzyl-äthyl]-acetat $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Zähe Flüssigkeit. Kp_{17}: ca. 200° (v. BRAUN, KOCHENDÖRFER, *B.* **56**, 2177).

3. ***3-Oxy-1.3-diphenyl-butan, 1.3-Diphenyl-butanol-(3), Methyl-phenyl-β-phenäthyl-carbinol*** $C_{16}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylaceton und Phenylmagnesiumbromid in Äther (STOERMER, KOOTZ, *B.* **61**, 2333). — Nadeln (aus Petroläther). F: 47—48°. Kp_{12}: 180—190°. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure 1.3-Diphenyl-buten-(2).

4. ***2-Oxy-2-methyl-1.3-diphenyl-propan, 2-Methyl-1.3-diphenyl-propanol-(2), Methyldibenzylcarbinol, β.β'-Diphenyl-tert.-butylalkohol*** $C_{16}H_{18}O = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus Essigsäureäthylester und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **33**, 776; TROTMAN, *Soc.* **127**, 92). — Öl von schwachem Rosengeruch. Kp_{20}: 194—199° (TI., L.); Kp_{14}: 195—200° (Zers.) (TR.). — Liefert mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Schwefelsäure β-Methyl-β-benzyl-styrol (TI., L.).

1-Jod-2-oxy-2-methyl-1.3-diphenyl-propan, Methyl-benzyl-[α-jod-benzyl]-carbinol $C_{16}H_{17}OI = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CHI \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Methyl-β-benzyl-styrol beim Behandeln mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd in feuchtem Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *C. r.* **176**, 314; *Bl.* [4] **33**, 776). — Gelbliches, unbeständiges Öl. — Liefert mit 2 Mol Silbernitrat in Äther α-Phenyl-α-benzyl-aceton neben Benzaldehyd und β-Methyl-β-benzyl-styrol. Die äther. Lösung gibt bei Einw. von Ätzkalipulver unter Kühlung β-Methyl-β-benzyl-styrol und α-Phenyl-α-benzyl-aceton (T., L., *Bl.* [4] **33**, 778).

5. *α'-Oxy-α.α-dimethyl-dibenzyl, 1-Oxy-2-methyl-1.2-diphenyl-propan, 2-Methyl-1.2-diphenyl-propanol-(1). α.β-Diphenyl-isobutylalkohol* $C_{16}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Phenyl-isobutyraldehyd und Phenylmagnesiumbromid in Äther (LÉVY, *C. r.* **172**, 384; *Bl.* [4] **29**, 881). — Gelbliches Öl. Kp_{18}: 185—195°. D^0: 1,080. — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum in Gegenwart von Bimsstein und etwas Schwefelsäure 2-Methyl-1.1-diphenyl-propen-(1). — Phenylurethan $C_{23}H_{23}O_2N$. F: 137°.

1-Acetoxy-2-methyl-1.2-diphenyl-propan, [α.β-Diphenyl-isobutyl]-acetat $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$. F: 112° (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 882).

6. *α-Oxy-α.α'-dimethyl-dibenzyl, 2-Oxy-2.3-diphenyl-butan, 2.3-Diphenyl-butanol-(2), Methyl-phenyl-α-phenäthyl-carbinol* $C_{16}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyldesoxybenzoin und Methylmagnesiumjodid in Äther (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 888). — Nadeln. F: 65—66° (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *Bl.* [4] **45**, 727). Kp_{20}: 170° (L.). D^0: 1,05 (L.). — Liefert beim Kochen in Gegenwart von mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein und nachfolgender Vakuumdestillation 2.3-Diphenyl-buten-(2) in Form der beiden Stereoisomeren vom Schmelzpunkt 104° und 65—66° (R.-L., S.-L.); nach LÉVY (*C. r.* **172**, 384; *Bl.* [4] **29**, 889) entsteht nur die höherschmelzende Form.

7. *1-Oxy-1.1-diphenyl-butan, 1.1-Diphenyl-butanol-(1), Propyldiphenylcarbinol, α.α-Diphenyl-butylalkohol* $C_{16}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Das von KLAGES, HEILMANN (*B.* **37** [1904], 1451) als Propyldiphenylcarbinol beschriebene Präparat (H 689) war Benzhydrol (BLICKE, POWERS, *Am. Soc.* **51**, 3378; SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 47 Anm.; vgl. a. SKRAUP, FREUNDLICH, *B.* **55**, 1078). — *B.* Aus Propylphenylketon und Phenylmagnesiumbromid in Benzol und Äther (BL., P.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 33—34° (BL., P.), 36° (SKR., FR.). Löst sich in Eisessig + Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe; Entfärbung der Lösung durch 75%igen Alkohol: SKR., FR., *B.* **55**, 1079; *A.* **431**, 265. — Die Lösung in Eisessig liefert beim Eintröpfeln in konz. Schwefelsäure 1.1-Diphenyl-buten-(1) (LAGRAVE, *A. ch.* [10] **8**, 391).

8. *1-Oxy-2-methyl-1.1-diphenyl-propan, 2-Methyl-1.1-diphenyl-propanol-(1), Isopropyldiphenylcarbinol, α.α-Diphenyl-isobutylalkohol* $C_{16}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 331). Zur Bildung aus Isobuttersäure oder deren Estern und Phenylmagnesiumbromid vgl. LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 882; SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 47; PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 453. — Krystalle. F: 52—53° (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *Bl.* [4] **45**, 728), 47° (SCHL., B.). Kp_{21}: 170°; Kp_{19}: 167—168° (P., Mitarb.); Kp_{12}: 169—170° (SCHL., B.). Die Schmelze ist stark lichtbrechend (SCHL., B.). — Liefert beim Kochen mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure Benzophenon (P., Mitarb.). Die äther. Lösung gibt beim Sättigen mit Chlorwasserstoff und Behandeln mit verd. Schwefelsäure α.α-Dimethyl-β.β-diphenyl-äthylen (SCHL., B.).

1-Methoxy-2-methyl-1.1-diphenyl-propan, Methyl-[α.α-diphenyl-isobutyl]-äther $C_{17}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(O \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropyldiphenylcarbinol durch Einw. von methylalkoholischer Schwefelsäure (ZIEGLER, COLONIUS, SCHÄFER, *A.* **473**, 51). — Öl. $Kp_{0,5}$: 125°. — Beim Behandeln mit Kalium-Natrium-Legierung in Äther entstehen rote Krystalle, die mit Kohlendioxyd α.α-Diphenyl-isovaleriansäure geben.

9. *3-Oxy-2.2-diphenyl-butan, 2.2-Diphenyl-butanol-(3), α-Methyl-β.β-diphenyl-propylalkohol* $C_{16}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot OH$ (E I 331). *B.* Aus α.α-Diphenyl-propionaldehyd und Methylmagnesiumjodid in Äther (LÉVY, *C. r.* **172**, 384; *Bl.* [4] **29**, 888). — Kp_{17}: 169—170°; D: 1,071 (L.). — Liefert bei der Destillation über Bimsstein unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum in Gegenwart von etwas Schwefelsäure 2.3-Diphenyl-buten-(2) (L.). Gibt beim Erwärmen mit Eisessig-Schwefelsäure trans-α.α'-Dimethyl-stilben, cis-α.α'-Dimethyl-stilben und ein untrennbares Gemisch von cis-α.α'-Dimethyl-stilben und 2.3-Diphenyl-buten-(1) (OTT, *B.* **61**, 2136).

10. *3-Oxy-1-phenyl-1-p-tolyl-propan, 1-Phenyl-1-p-tolyl-propanol-(3). γ-Phenyl-γ-p-tolyl-propylalkohol* $C_{16}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus β-p-Tolyl-hydrozimtsäureäthylester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 295). — Kp_{20}: 210—215°.

11. *1-Oxy-1.1-di-p-tolyl-äthan, 1.1-Di-p-tolyl-äthanol-(1), Methyl-di-p-tolyl-carbinol, α.α-Di-p-tolyl-äthylalkohol* $C_{16}H_{18}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(CH_3) \cdot OH$.

2-Nitro-1-äthoxy-1.1-di-p-tolyl-äthan, β-Nitro-α.α-di-p-tolyl-diäthyläther $C_{18}H_{21}O_3N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(CH_2 \cdot NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht bei längerem Schütteln von β-Nitro-α.α-di-p-tolyl-äthylen mit Natriumäthylat-Lösung bei 30° (ANSCHÜTZ, HILBERT, *B.* **57**, 1699). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95°.

12. ***2-Oxy-1-cyclohexyl-naphthalin, 1-Cyclohexyl-naphthol-(2)*** $C_{16}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben wenig 6-Cyclohexyl-naphthol-(2) beim Erhitzen von β-Naphthol mit Cyclohexanol in Gegenwart von Zinkchlorid auf 150° (ALBERTI, *A.* **450**, 314). — Blätter (aus Hexahydrotoluol). F: 107—108°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther. — Wandelt sich in Substanz, schneller in Hexahydrotoluol- oder Benzol-Lösung, an der Luft in eine Verbindung $C_{16}H_{18}O_3$ (s. u.) um. Liefert bei katalytischer Hydrierung unter Druck, Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Zinkchlorid und nochmaliger Hydrierung 1-Cyclohexyl-dekalin Wird durch Nitrosylschwefelsäure erst grünlich, dann braun gefärbt.

Verbindung $C_{16}H_{18}O_3$. *B.* Durch Einw. von Luft auf 1-Cyclohexyl-naphthol-(2) in Substanz oder schneller in Benzol- oder Hexahydrotoluol-Lösung (ALBERTI, *A.* **450**, 315). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig, Alkohol oder Benzol). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 162—163°. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. — Färbt sich am Licht tiefgelb. Verbrennt stürmisch über offener Flamme. Verpufft bei Berührung mit konz. Schwefelsäure unter Entwicklung stechend riechender Nebel, wobei sich die Säure dunkelgrün färbt. Macht aus Kaliumjodid in Eisessig Jod frei.

13. ***4-Oxy-1-cyclohexyl-naphthalin, 4-Cyclohexyl-naphthol-(1)*** $C_{16}H_{18}O$, Formel I. *B.* Entsteht neben 2-Cyclohexyl-naphthol-(1) aus α-Naphthol und Cyclohexanol beim Erhitzen in Gegenwart von Zinkchlorid auf 150—170° (ALBERTI, *A.* **450**, 309). — Nadeln (aus Hexahydrotoluol). Bei teilweisem Auflösen in wenig Benzin oder Hexahydrotoluol scheiden sich aus der Lösung unterhalb 70° Nadeln ab, während sich der ungelöste Teil in Rhomben verwandelt. F: 142—143°. $Kp_{14,5}$: 228°. Leicht löslich in organischen Mitteln außer Benzin, Hexahydrotoluol und Dekalin. Löslich in Nitrosylschwefelsäure mit tiefgrüner Farbe; die Farbe verschwindet beim Verdünnen mit Wasser. — Die Lösung von 4-Cyclo-hexyl-naphthol-(1) in warmem Alkohol liefert bei der Oxydation mit überschüssiger konzentrierter Eisenchlorid-Lösung, mit Kaliumeisen(III)-cyanid oder Chromsäure eine Verbindung $C_{32}H_{32}O_2$ (Formel II; Syst. Nr. 687). Liefert bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Hexahydrotoluol bei 210° und 27 Atm. Druck 4-Cyclohexyl-dekalol-(1), 1-Cyclohexyl-Δ^3 (oder Δ^4)-oktalin (E II 5, 358) und 1-Cyclohexyl-dekalin. — Natriumsalz. Blättchen.

I. II. III. IV.

14. ***1-Oxy-2-cyclohexyl-naphthalin, 2-Cyclohexyl-naphthol-(1)*** $C_{16}H_{18}O$, Formel III. *B.* Neben 4-Cyclohexyl-naphthol-(1) beim Erhitzen von α-Naphthol mit Cyclohexanol in Gegenwart von Zinkchlorid auf 150—170° (ALBERTI, *A.* **450**, 309). — Nadeln (aus Benzin). F: 99—100°. Kp_{14}: 218°. Ziemlich leicht löslich in Benzin und Hexahydrotoluol. Löslich in Nitrosylschwefelsäure mit tiefgrüner Farbe; bei Zusatz von Wasser wird die Lösung leuchtend rot. — Liefert bei längerem Aufbewahren an der Luft, schnell bei der Oxydation mit Eisenchlorid oder anderen Oxydationsmitteln in warmem Alkohol die Verbindung der Formel IV (Syst. Nr. 687). Bei kürzerem Aufbewahren der Lösung in Hexahydrotoluol an der Luft entsteht 4.4'-Dioxy-3.3'-dicyclohexyl-dinaphthyl-(1.1'). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Hexahydrotoluol unter 25 Atm. Druck erhält man je nach den Versuchsbedingungen höherschmelzendes oder niedrigerschmelzendes 2-Cyclohexyl-dekalol-(1). — Natriumsalz. Leicht löslich in verd. Alkalilauge.

15. ***6-Oxy-2-cyclohexyl-naphthalin, 6-Cyclohexyl-naphthol-(2)*** $C_{16}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben 1-Cyclohexyl-naphthol-(2) beim Erhitzen von β-Naphthol mit Cyclohexanol in Gegenwart von Zinkchlorid (ALBERTI, *A.* **450**, 314). — Nadeln (aus Hexahydrotoluol). F: 161—162°. Sehr schwer löslich in kaltem Hexahydrotoluol, Ligroin oder Petroläther. Löslich in Nitrosylschwefelsäure mit tiefroter Farbe, die beim Aufbewahren in ein dunkles Braun übergeht. — Zeigt keine Autoxydationserscheinungen. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Hexahydrotoluol bei 215° und 30 Atm. Druck 6-Cyclohexyl-dekalol-(2).

16. ***9-Oxy-1.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, 1.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-anthranol-(9)*** $C_{16}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Hydrierung von 1.4-Dimethyl-anthrachinon mit einer 8 H-Atomen entsprechenden Menge Wasserstoff oder von 1.4-Dimethyl-anthranol mit einer 4 H-Atomen ent-

sprechenden Menge Wasserstoff in Dekalin in Gegenwart von Nickel bei 180° unter Druck, neben anderen Produkten (v. BRAUN, BAYER, FIESER, *A.* **459**, 294). — Nadeln (aus Ligroin). F: 105—106°. Löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalilaugen mit gelblicher Farbe. — Ist an der Luft beständig und färbt sich auch bei längerem Aufbewahren nicht. Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 1.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-anthrachinon. Kuppelt mit Diazoniumverbindungen.

Acetat, 9-Acetoxy-1.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen $C_{18}H_{20}O_2$ = $(CH_3)_2C_{14}H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 66—67° (v. BRAUN, BAYER, FIESER, *A.* **459**, 294).

17. ***6-Oxy-4-vinyl-1.2.3.4.11.12-hexahydro-phenanthren*** $C_{16}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel.

CH=CH / CH—CH₂ / CH₂ / CH—CH₂ / OH / CH:CH₂

6-Methoxy-4-vinyl-1.2.3.4.11.12-hexahydro-phenanthren $C_{17}H_{20}O = C_{14}H_{14}(CH:CH_2)\cdot O\cdot CH_3$. Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wurde (SPEYER, SIEBERT, *B.* **54**, 1522, 1528), s. bei des-N-Methyl-desoxydihydrothebakodin-hydroxymethylat, Syst. Nr. 1858.

6. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{20}O$.

1. ***3-Oxy-1.5-diphenyl-pentan, 1.5-Diphenyl-pentanol-(3), Di-β-phenäthyl-carbinol, β.β'-Dibenzyl-isopropylalkohol*** $C_{17}H_{20}O = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot OH$ (E I 332). *B.* Neben α.α'-Dibenzyl-aceton aus Dibenzylidenaceton bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Aceton bei 15° (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 305) oder bei der Einw. von Magnesium in Methanol (ZECHMEISTER, ROM, *A.* **468**, 126). — Nadeln. F: 42—44° (Z., R.).

2. ***3-Oxy-1-phenyl-2-benzyl-butan, 1-Phenyl-2-benzyl-butanol-(3), β.β-Dibenzyl-isopropylalkohol*** $C_{17}H_{20}O = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Dibenzylacetaldehyd und Methylmagnesiumjodid in Äther (LÉVY, *Bl.* [4] **39**, 70). — Kp_{25}: 215—220°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in siedender Essigsäure α.α-Dibenzyl-aceton.

3. ***3-Oxy-2-methyl-1.3-diphenyl-butan, 2-Methyl-1.3-diphenyl-butanol-(3), 2-Phenyl-3-benzyl-butanol-(2)*** $C_{17}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Methyl-ω-benzyl-acetophenon und Methylmagnesiumjodid in Äther, neben anderen Produkten (APOLIT, *A. ch.* [10] **2**, 90). — Nicht rein erhalten. Hellgelbe viscose Flüssigkeit. Kp_{20}: 200—202°. Löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Destillation unter 20 mm Druck oder beim Erhitzen auf 180° in Gegenwart von Kieselgur 2-Methyl-1.3-diphenyl-buten-(2) (A., *A. ch.* [10] **2**, 110).

4. ***1-Oxy-2.2-dimethyl-1.3-diphenyl-propan, 2-Methyl-1-phenyl-2-benzyl-propanol-(1), 2.2-Dimethyl-1.3-diphenyl-propanol-(1)*** $C_{17}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω.ω-Dimethyl-ω-benzyl-acetophenon bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (APOLIT, *C. r.* **172**, 1495; *A. ch.* [10] **2**, 73). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 51°. Kp_{17}: 207°. Löslich in siedendem Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen in Gegenwart von Kieselgur auf 230—240° 2-Methyl-1.3-diphenyl-buten-(2) und 2-Methyl-3.4-diphenyl-buten-(2) (A., *A. ch.* [10] **2**, 105). Gibt beim Erwärmen mit Thionylchlorid 1-Chlor-2.2-dimethyl-1.3-diphenyl-propan (A., *A. ch.* [10] **2**, 76). — Das Phenylurethan schmilzt bei 142—143° (A., *A. ch.* [10] **2**, 75).

5. ***α-Oxy-α-isopropyl-dibenzyl, 3-Oxy-2-methyl-3.4-diphenyl-butan, 2-Methyl-3.4-diphenyl-butanol-(3), Isopropyl-phenyl-benzyl-carbinol*** $C_{17}H_{20}O = (CH_3)_2CH\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isopropylphenylketon und Benzylmagnesiumchlorid in wasserfreiem Äther (APOLIT, *A. ch.* [10] **2**, 90). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{20}: 185—187°. — Liefert bei der Dehydratation durch starkes Erhitzen in Gegenwart von Kieselgur 2-Methyl-3.4-diphenyl-buten-(2) (A., *A. ch.* [10] **2**, 108).

6. ***α-Oxymethyl-α-äthyl-dibenzyl, 3-Oxy-2-äthyl-1.2-diphenyl-propan, 2-Phenyl-2-benzyl-butanol-(1)*** $C_{17}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von α-Phenyl-α-benzyl-buttersäureamid mit Natrium und Alkohol, neben wenig β-Phenyl-β-benzyl-butylamin (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1426; *A. ch.* [10] **2**, 25). — Sehr viscose Flüssigkeit. Kp_{17}: 211° (BL.). — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (BL.). Liefert bei der Oxydation mit der 1 Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure in essigsaurer Lösung Spuren von α-Phenyl-α-benzyl-buttersäure und Äthylphenylbenzylacetaldehyd (?) (Semicarbazon, F: 175°) (BL.). Bei der Dehydratation durch Überleiten der Dämpfe über Kieselgur bei beginnender Rotglut oder bei 400° im Vakuum

erhält man 2-Äthyl-1.3-diphenyl-propen-(1) und andere Produkte (BL., *A. ch.* [10] **2**, 34; RAMART, BL., *C. r.* **176**, 1322). — Das Phenylurethan $C_{24}H_{25}O_2N$ schmilzt bei 117° (BL.).

7. ***α-Oxy-α-methyl-α'-äthyl-dibenzyl, 3-Oxy-2.3-diphenyl-pentan, 2.3-Diphenyl-pentanol-(2)*** $C_{17}H_{20}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ms-Äthyl-desoxybenzoin und Methylmagnesiumjodid (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 887). — Liefert bei der Dehydratation 2.3-Diphenyl-penten-(2).

8. ***α'-Oxy-α-methyl-α'-äthyl-dibenzyl, 3-Oxy-2.3-diphenyl-pentan, 2.3-Diphenyl-pentanol-(3)*** $C_{17}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ms-Methyl-desoxybenzoin und Äthylmagnesiumjodid in Äther (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 885). — Kp_{15}: 175°. D^0: 1,037. — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum in Gegenwart von Spuren Schwefelsäure 2.3-Diphenyl-penten-(2) (L., *C. r.* **172**, 384; *Bl.* [4] **29**, 886).

9. ***1-Oxy-1.1-diphenyl-pentan, 1.1-Diphenyl-pentanol-(1), Butyldiphenylcarbinol, α.α-Diphenyl-n-amylalkohol*** $C_{17}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Valeriansäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (LAGRAVE, *A. ch.* [10] **8**, 398). Aus Benzophenon und Butylmagnesiumhalogenid in Äther und Benzol (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3155; BLICKE, POWERS, *Am. Soc.* **51**, 3382; L.). — Gibt bei der Destillation im Vakuum 1.1-Diphenyl-penten-(1) (L.).

10. ***2-Oxy-1.1-diphenyl-pentan, 1.1-Diphenyl-pentanol-(2), α-Benzhydryl-butylalkohol*** $C_{17}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylacetaldehyd und Propylmagnesiumjodid (BILLARD, *Bl.* [4] **29**, 436). — Gelbliches, bei —15° nicht erstarrendes Öl. Kp_{13}: 188—190°. D^0: 1,05. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Propylbenzhydryl-keton.

11. ***3-Oxy-2.2-diphenyl-pentan, 2.2-Diphenyl-pentanol-(3), α-Äthyl-β.β-diphenyl-propylalkohol*** $C_{17}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-propionaldehyd und Äthylmagnesiumbromid (RAMART, *C. r.* **178**, 1184). — Erstarrt nicht bei —15°. Kp_{40}: 210—212°. — Liefert mit Thionylchlorid 3-Chlor-2.2-diphenyl-pentan.

12. ***4-Oxy-2-methyl-4.4-diphenyl-butan, 2-Methyl-4.4-diphenyl-butanol-(4), Isobutyldiphenylcarbinol, α.α-Diphenyl-isoamylalkohol*** $C_{17}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 332). *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Isobutylphenylketon in Äther (RHEINBOLDT, ROLEFF, *B.* **57**, 1924). Neben anderen Produkten aus Benzophenon und Isobutylmagnesiumbromid in Äther (LAGRAVE, *A. ch.* [10] **8**, 395).

13. ***3-Oxy-2-methyl-4.4-diphenyl-butan, 2-Methyl-4.4-diphenyl-butanol-(3), Isopropyl-benzhydryl-carbinol*** $C_{17}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropyl-benzhydryl-keton durch Einw. von tert. Butylmagnesiumchlorid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Mineralsäure (DANILOW, Ж. **52**, 415; *C.* **1923** III, 1017). Aus Diphenylacetaldehyd und Isopropylmagnesiumbromid (TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **33**, 210). — Krystalle. F: 34° (D.). Kp_{16}: 188—189° (T., O.); Kp_{13}: 180,5—181,5° (D.). D_4^{20}: 1,0427 (D., Ж. **53**, S. V). n_α^{20}: 1,5599; n_D^{20}: 1,5650; n_β^{20}: 1,5774; n_γ^{20}: 1,5882 (unterkühlt) (D.). — Phenylurethan $C_{24}H_{25}O_2N$. F: 127,5° (D., Ж. **52**, 415).

14. ***2-Oxy-2-methyl-4.4-diphenyl-butan, 2-Methyl-4.4-diphenyl-butanol-(2), α.α-Dimethyl-γ.γ-diphenyl-propylalkohol*** $C_{17}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Durch längere Einw. von Methylmagnesiumjodid auf β.β-Diphenyl-propionsäureäthylester in Äther (v. AUWERS, *B.* **62**, 701). — Zähes Öl. Kp_{12}: 180—182°. $D_4^{15,4}$: 1,0373. n_{He}^{20}: 1,5636; $n_\alpha^{15,4}$: 1,5592; $n_\beta^{15,4}$: 1,5771; $n_\gamma^{15,4}$: 1,5882.

15. ***1-Oxy-2.2-dimethyl-1.1-diphenyl-propan, 2.2-Dimethyl-1.1-diphenyl-propanol-(1), tert.-Butyl-diphenyl-carbinol*** $C_{17}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(CH_3)_3$ (E I 332). *B.* Aus tert. Butylmagnesiumbromid und Benzophenon in Äther (CONANT, BIGELOW, *Am. Soc.* **50**, 2045). — $Kp_{2,5}$: 148—150° (BATEMAN, MARVEL, *Am. Soc.* **49**, 2917). n_D^{20}: 1,5748 (BA., M.). — Beim Leiten der Dämpfe über Kieselgur bei 300—400°, beim Erwärmen mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf 40—50° (RAMART, *C. r.* **176**, 685; **179**, 634, 852), bei der Einw. von Acetylbromid in Benzol oder besser beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure auf dem Wasserbad (BA., M.) erhält man 2-Methyl-3.3-diphenyl-buten-(1).

16. ***2-Oxy-2-methyl-3.3-diphenyl-butan, 2-Methyl-3.3-diphenyl-butanol-(2), α.α-Dimethyl-β.β-diphenyl-propylalkohol*** $C_{17}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von Methyl-diphenyl-essigsäure-methylester oder -äthylester mi[t] Methylmagnesiumjodid in Äther, neben anderen Produkten (BATEMAN, MARVEL, *Am. So[c.]* **49**, 2918; RAMART, *C. r.* **178**, 1184). — Kp_{14}: 186—187° (R.). — Gibt beim Erhitzen in Gegen[wart]

wart von Kieselgur (R., *C. r.* **176**, 685; vgl. dazu B., M., *Am. Soc.* **49**, 2915) oder beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure auf 125° (B., M.) 2-Methyl-3.3-diphenyl-buten-(1). Liefert mit Thionylchlorid 2-Chlor-2-methyl-3.3-diphenyl-butan (R., *C. r.* **173**, 1184). Spaltet bei der Einw. von Phenylisocyanat Wasser ab.

17. ***2-Oxy-3.3-diphenyl-pentan, 3.3-Diphenyl-pentanol-(2), α-Methyl-β.β-diphenyl-butylalkohol*** $C_{17}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-butyraldehyd und Methylmagnesiumjodid in Äther (Lévy, *C. r.* **172**, 384; *Bl.* [4] **29**, 885). — Kp_{15}: 186—190°. D°: 1,074. — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum in Gegenwart von etwas Schwefelsäure 2.3-Diphenyl-penten-(2).

7. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{22}O$.

1. ***3-Oxy-1.6-diphenyl-hexan, 1.6-Diphenyl-hexanol-(3)*** $C_{18}H_{22}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Hydrierung von Zimtaldehyd in Gegenwart von Nickel bei 125° unter ca. 25 Atm. Druck, neben γ-Phenyl-propylalkohol (v. Braun, Kochendörfer, *B.* **56**, 2175). — Kp_9: 224—227°. — Liefert bei der Oxydation mit der berechneten Menge Chromtrioxyd in Eisessig die Verbindung $C_{18}H_{20}O$ (s. u.). Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid im Vakuum auf ca. 200° 1-β-Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin.

Verbindung $C_{18}H_{20}O$. *B.* Aus 3-Oxy-1.6-diphenyl-hexan und Chromtrioxyd in Eisessig (v. Braun, Kochendörfer, *B.* **56**, 2175). — Gelbliches Öl. Kp_{12}: 214—218°. — Gibt mit Hydroxylamin und Semicarbazid keine krystallinen Verbindungen.

3-Acetoxy-1.6-diphenyl-hexan $C_{20}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Öl. Kp_{18}: 225—230° (v. Braun, Kochendörfer, *B.* **56**, 2175)

2. ***3-Oxy-2-methyl-1.3-diphenyl-pentan, 2-Methyl-1.3-diphenyl-pentanol-(3), β-Methyl-α-äthyl-α.γ-diphenyl-propylalkohol*** $C_{18}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Methyl-ω-benzyl-acetophenon und Äthylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung in geringer Ausbeute (Apolit, *A. ch.* [10] **2**, 91). — Hellgelbe viscose Flüssigkeit. Kp_{18}: 198—205°. Löslich in Äther und Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf 200° in Gegenwart von Kieselgur 2-Methyl-1.3-diphenyl-penten-(2) (A., *A. ch.* [10] **2**, 118).

3. ***1-Oxy-2-methyl-2-äthyl-1.3-diphenyl-propan, 2-Methyl-1-phenyl-2-benzyl-butanol-(1), β-Methyl-β-äthyl-α.γ-diphenyl-propylalkohol*** $C_{18}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Methyl-ω-äthyl-ω-benzyl-acetophenon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (Apolit, *A. ch.* [10] **2**, 77). — Hellgelbe, sehr viscose Flüssigkeit. Kp_{18}: 200—205°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Beim Überleiten der Dämpfe über Kieselgur bei beginnender Rotglut unter vermindertem Druck entsteht 2-Methyl-1.3-diphenyl-penten-(2) (A., *A. ch.* [10] **2**, 111). Liefert mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin 1-Chlor-2-methyl-1-phenyl-2-benzyl-butan (A., *A. ch.* [10] **2**, 77).

Phenylurethan $C_{25}H_{27}O_2N$. F: 175° (Apolit, *A. ch.* [10] **2**, 78).

4. ***3-Oxy-2.2-dimethyl-1.3-diphenyl-butan, 2.2-Dimethyl-1.3-diphenyl-butanol-(3), α.β.β-Trimethyl-α.γ-diphenyl-propylalkohol*** $C_{18}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω.ω-Dimethyl-ω-benzyl-acetophenon und Methylmagnesiumjodid in Äther, neben anderen Produkten (Apolit, *A. ch.* [10] **2**, 93). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_3: 170°. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck und Erhitzen des Destillats mit Acetylchlorid und Acetanhydrid 3.3-Dimethyl-2.4-diphenyl-buten-(1) (A., *A. ch.* [10] **2**, 125).

5. ***α'-Oxy-α.α-diäthyl-dibenzyl, 1-Oxy-2-äthyl-1.2-diphenyl-butan, 2-Äthyl-1.2-diphenyl-butanol-(1)*** $C_{18}H_{22}O = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von ω.ω-Diäthyl-ω-phenyl-acetophenon mit Natrium in absol. Alkohol (Ramart-Lucas, Anagnostopoulos, *C. r.* **186**, 1628; *Bl.* [4] **43**, 1354). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{20}: 209°. — Beim Leiten über Kieselgur unter vermindertem Druck bei 300—350° erhält man 2-Äthyl-1.1-diphenyl-buten-(1), bei 400—500° 3.4-Diphenyl-hexen-(3). — Phenylurethan $C_{25}H_{27}O_2N$. F: 157°.

6. ***1-Oxy-1.1-diphenyl-hexan, 1.1-Diphenyl-hexanol-(1), Pentyl-diphenylcarbinol, α.α-Diphenyl-n-hexylalkohol*** $C_{18}H_{22}O = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$ (H 690). Krystalle. F: 46,5—47,5° (Ziegler, Mitarb., *A.* **473**, 32).

1-Methoxy-1.1-diphenyl-hexan $C_{19}H_{24}O = (C_6H_5)_2C(O\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Pentyldiphenylcarbinol beim Behandeln mit Methanol und Schwefelsäure (Ziegler, Mitarb., *A.* **473**, 32). — Krystalle. F: 58°.

7. ***2-Oxy-1.1-diphenyl-hexan, 1.1-Diphenyl-hexanol-(2), Butylbenzhydrylcarbinol*** $C_{18}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylacetaldehyd und Butylmagnesiumjodid (Billard, *Bl.* [4] **29**, 443). — Krystalle (aus Methanol). F: 60—61°.

Leicht löslich in heißem, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und Benzin. — Liefert mit Chromsäuregemisch Butylbenzhydrylketon.

8. ***4-Oxy-2-methyl-5.5-diphenyl-pentan, 2-Methyl-5.5-diphenyl-pentanol-(4), Isobutylbenzhydrylcarbinol*** $C_{18}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diphenylacetaldehyd und Isobutylmagnesiumbromid; wurde nicht rein erhalten (TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **33**, 213). — Kp_{16}: 185—195°. — Liefert mit Chromsäuregemisch Isobutylbenzhydrylketon.

9. ***1-Oxy-2-äthyl-1.1-diphenyl-butan, 2-Äthyl-1.1-diphenyl-butanol-(1), Pentyl-(3)-diphenyl-carbinol*** $C_{18}H_{22}O = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus ω.ω-Diäthyl-acetophenon und Phenylmagnesiumbromid (RAMART-LUCAS, ANAGNOSTOPOULOS, *C. r.* **186**, 1629; *Bl.* [4] **43**, 1355). — Kp_{15}: 186°. — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder durch Einw. einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig 2-Äthyl-1.1-diphenyl-buten-(1).

10. ***1.7.7-Trimethyl-2-phenylacetylenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2-Phenylacetylenyl-borneol*** $C_{18}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel (H 691). *B.* Beim Erwärmen von Campher mit Phenylacetylenmagnesiumbromid in Äther (RUPE, *A.* **436**, 193). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff oder verd. Alkohol). F: 44° bis 45°. $Kp_{0,1}$: 125—126°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: —27,4° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Benzol: R., *A.* **436**, 185. — Liefert beim Kochen mit Ameisensäure 2-Benzoylmethylen-campher.

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—C(OH)\cdot C\vdots C\cdot C_6H_5 \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C—CH———CH_2 \end{array}$$

8. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{24}O$.

1. ***5-Oxy-2.2.8.8-tetramethyl-5-phenyl-nonadiin-(3.6), 2.2.8.8-Tetramethyl-5-phenyl-nonadiin-(3.6)-ol-(5), Bis-[tert.-butyl-acetylenyl]-phenyl-carbinol*** $C_{19}H_{24}O = (CH_3)_3C\cdot C\vdots C\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C\vdots C\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Bei der Umsetzung von tert.-Butyl-acetylenmagnesiumbromid mit Benzoesäureäthylester in Äther (ROSSANDER, MARVEL, *Am. Soc.* **51**, 933). — Krystalle (aus Petroläther). F: 46—47°; $Kp_{1,5}$: 135—139°. — Liefert mit konz. Schwefelsäure in Eisessig tert.-Butyl-[β-(tert.-butyl-acetylenyl)-β-phenyl-vinyl]-keton. Mit Phosphortribromid in Äther bei 0° erhält man Bis-[tert.-butyl-acetylenyl]-phenyl-brommethan und geringe Mengen einer (isomeren?) Verbindung vom Schmelzpunkt 169—174°.

2. ***3-Oxymethyl-1.6-diphenyl-hexan, ε-Phenyl-β-[β-phenäthyl]-n-amylalkohol*** $C_{19}H_{24}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von β-Phenäthyl-[γ-phenyl-propyl]-essigsäure-äthylester mit Natrium in Alkohol (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **62**, 240). — Ziemlich dickflüssiges Öl. Kp_{13}: 242—245°.

3. ***1-Oxy-2.2-diäthyl-1.3-diphenyl-propan, 2-Äthyl-1-phenyl-2-benzyl-butanol-(1), β.β-Diäthyl-α.γ-diphenyl-propylalkohol*** $C_{19}H_{24}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von ω.ω-Diäthyl-ω-benzyl-acetophenon mit Natrium in absol. Alkohol (APOLIT, *A. ch.* [10] **2**, 80). — Hellgelbe, sehr viscose Flüssigkeit. Kp_{18}: 215—220°. Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Überleiten der Dämpfe über Kieselgur bei beginnender Rotglut unter vermindertem Druck oder beim Behandeln mit Thionylchlorid und Erhitzen des erhaltenen Chlorderivats mit Pyridin in Gegenwart von Kupfer im Autoklaven auf 200—210° einen Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{22}$ (Kp_{12}: 179—180°) (A., *A. ch.* [10] **2**, 97, 121). — Das Phenylurethan $C_{26}H_{29}O_2N$ schmilzt bei 156—157°.

4. ***3-Oxy-2.2-dimethyl-1.3-diphenyl-pentan, 2.2-Dimethyl-1.3-diphenyl-pentanol-(3), β.β-Dimethyl-α-äthyl-α.γ-diphenyl-propylalkohol*** $C_{19}H_{24}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω.ω-Dimethyl-ω-benzyl-acetophenon und Äthylmagnesiumbromid in Äther (APOLIT, *A. ch.* [10] **2**, 94). — Hellgelbe, sehr viscose Flüssigkeit. Kp_{16}: 200—202°. Löslich in Alkohol und Äther. — Phenylurethan $C_{26}H_{29}O_2N$. F: 148—149°.

Acetat $C_{21}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(C_2H_5)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β.β-Dimethyl-α-äthyl-α.γ-diphenyl-propylalkohol mit Acetanhydrid und Acetylchlorid (APOLIT, *A. ch.* [10] **2**, 127). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86°. Sehr leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol.

5. ***2-Oxy-3-äthyl-1.2-diphenyl-pentan, 3-Äthyl-1.2-diphenyl-pentanol-(2)*** $C_{19}H_{24}O = (C_2H_5)_2CH\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω.ω-Diäthyl-acetophenon

und Benzylmagnesiumchlorid in Äther, neben anderen Produkten (Apolit, *A. ch.* [10] **2**, 92). — Nicht rein erhalten. Viscose Flüssigkeit. Kp_{20}: 205°. Löslich in Äther und Alkohol. — Liefert beim Destillieren unter vermindertem Druck und Erhitzen des Destillats mit Acetylchlorid und Acetanhydrid geringe Mengen 3-Äthyl-1.2-diphenyl-penten-(2) (?) (A., *A. ch.* [10] **2**, 123).

6. ***α-Oxy-4-methyl-α.α'-diäthyl-dibenzyl, 4-Oxy-3-phenyl-4-p-tolyl-hexan, 3-Phenyl-4-p-tolyl-hexanol-(4)*** $C_{19}H_{24}O = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolyl-[α-phenyl-propyl]-keton und Äthylmagnesiumbromid (Ramart-Lucas, Anagnostopoulos, *C. r.* **186**, 1629; *Bl.* [4] **43**, 1356). — Kp_{15}: 190°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Einw. von Eisessig-Bromwasserstoff 3-Phenyl-4-p-tolyl-hexen-(3).

7. ***α-Oxy-4-methyl-α'.α'-diäthyl-dibenzyl, 1-Oxy-2-äthyl-2-phenyl-1-p-tolyl-butan, 2-Äthyl-2-phenyl-1-p-tolyl-butanol-(1)*** $C_{19}H_{24}O = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von p-Tolyl-[α-äthyl-α-phenyl-propyl]-keton mit Natrium in absol. Alkohol (Ramart-Lucas, Anagnostopoulos, *C. r.* **186**, 1628; *Bl.* [4] **43**, 1354). — Kp_{14}: 205°. — Phenylurethan $C_{26}H_{29}O_2N$. F: 166°.

8. ***5-Oxy-2-methyl-6.6-diphenyl-hexan, 2-Methyl-6.6-diphenyl-hexanol-(5), Isoamyl-benzhydryl-carbinol*** $C_{19}H_{24}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diphenylacetaldehyd und Isoamylmagnesiumbromid (Tiffeneau, Orechow, *Bl.* [4] **33**, 217). — Hellgelbes viscoses Öl. Kp_{26}: 218—220°. — Liefert mit Chromsäuregemisch Isoamyl-benzhydryl-keton.

9. Neoergosterin $C_{27}H_{40}O$, Formel I, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

I.
CH(CH₃)·CH:CH·CH(CH₃)·CH(CH₃)₂
H₃C
H₂C — CH₂ — C — CH — CH₂
H₂C — CH₂ — C — C=C — CH — CH₂
HO·HC — CH₂ — C — CH=CH

10. Oxy-Verbindungen $C_{28}H_{42}O$.

1. ***1-Oxy-1.1-diphenyl-hexadecan, 1.1-Diphenyl-hexadecanol-(1), n-Pentadecyl-diphenyl-carbinol*** $C_{28}H_{42}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ (E I 334). *B.* Aus Palmitinsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (Skraup, Schwamberger, *A.* **462**, 154). — Nadeln (aus Alkohol). F: 49°; Kp_{12}: ca. 295° (Wienhaus, Treibs, *B.* **56**, 1652). Leicht löslich in heißem Alkohol (W., Tr.). Die Lösung in Alkohol und die Schmelze fluorescieren schwach blau (W., Tr.). — Gibt beim Erhitzen auf 280—300° 1.1-Diphenyl-hexadecen-(1) (Skr., Sch.).

Chromsäureester $C_{56}H_{82}O_4Cr = (C_{28}H_{41} \cdot O)_2CrO_2$. *B.* Aus n-Pentadecyl-diphenyl-carbinol und Chromtrioxyd in Petroläther (Wienhaus, Treibs, *B.* **56**, 1652). — Rote, zähe Flüssigkeit. Im hellen Tageslicht unbeständig. Schwer löslich in Alkohol.

2. ***Dehydroergosterin*** $C_{28}H_{42}O$, Formel II, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

II.
CH(CH₃)·CH:CH·CH(CH₃)·CH(CH₃)₂
H₃C
HC — CH₂ — C — CH — CH₂
H₃C
H₂C — CH₂ — C — C — C — CH — CH₂
HO·HC — CH₂ — C=CH — CH

11. 1-Oxy-1.1-diphenyl-octadecan, 1.1-Diphenyl-octadecanol-(1), n-Heptadecyl-diphenyl-carbinol, α.α-Diphenyl-stearylalkohol $C_{30}H_{46}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ (E I 334). *B.* Aus Stearinsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (Skraup, Schwamberger, *A.* **462**, 152). — Gibt beim Erhitzen auf 220—240° 1.1-Diphenyl-octadecen-(1). [Begee]

9. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{10}O$.

1. ***2-Oxy-fluoren*** $C_{13}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (H 691). *B.* Beim Behandeln von Fluoren-diazoniumchlorid-(2) mit wasserfreier Ameisensäure in Eisessig (BRYDÓWNA, *Roczniki Chem.* 7, 441; *C.* 1928 I, 2820). — Liefert bei der Bromierung mit 6 Atomen Brom in Eisessig und anschließenden Methylierung mit Dimethylsulfat x-Tribrom-2-methoxy-fluoren und x-Dibrom-2-methoxy-fluoren (ECKERT, LANGECKER, *J. pr.* [2] 118, 278).

2-Methoxy-fluoren $C_{14}H_{12}O = C_{13}H_9 \cdot O \cdot CH_3$ (H 691). Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig gelbe, bei 217° schmelzende Krystalle, die ein Gemenge von Nitroderivaten darstellen (ECKERT, LANGECKER, *J. pr.* [2] 118, 280).

x-Dibrom-2-methoxy-fluoren $C_{14}H_{10}OBr_2 = C_{13}H_7Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Bromierung von 2-Oxy-fluoren mit 6 Atomen Brom in Eisessig und anschließende Methylierung mit Dimethylsulfat, neben x-Tribrom-2-methoxy-fluoren (ECKERT, LANGECKER, *J. pr.* [2] 118, 279). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: ca. 121°.

x-Tribrom-2-methoxy-fluoren $C_{14}H_9OBr_3 = C_{13}H_6Br_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Bromierung von 2-Oxy-fluoren mit 6 Atomen Brom in Eisessig und anschließende Methylierung mit Dimethylsulfat neben x-Dibrom-2-methoxy-fluoren (ECKERT, LANGECKER, *J. pr.* [2] 118, 278). — Krystalle (aus Methanol). F: 188°. Schwer löslich in Alkohol. — Läßt sich mit Natriumdichromat und wenig konz. Schwefelsäure in siedendem Eisessig zu x-Tribrom-2-methoxy-fluorenon oxydieren.

2. ***9-Oxy-fluoren, Fluorenol, Fluorenalkohol, Diphenylencarbinol*** $C_{13}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> CH \cdot OH$ (H 691; E I 334). *B.* Durch Erhitzen von 9-Acetoxy-fluoren mit Alkohol auf 200° (KLIEGL, WÜNSCH, WEIGELE, *B.* 59, 640 Anm. 25). Beim Erwärmen von 9.9'-Dioxy-difluorenyl-(9.9') mit alkoh. Alkalien (KL., *B.* 62, 1333). Zur Bildung aus Fluorenon durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure nach KERP (*B.* 29 [1896], 230) vgl. KL., *B.* 62, 1333. Bei der Reduktion von Fluorenon mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 55, 2039). Bei der Hydrolyse der äther. Lösung von Fluorenondinatrium (Syst. Nr. 654) mit Alkohol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 209). — F: 153° (SCH., B.). Kaum löslich in Petroläther (KL., W., W., *B.* 59, 640). — Liefert bei kurzem Kochen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig Fluoren (WANSCHEIDT, *B.* 59, 2098; Ж. 58, 66). Beim Stehenlassen der methylalkoholischen, mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung entsteht 9-Chlor-fluoren (SCH., B., *A.* 463, 192; vgl. WA., *B.* 59, 2098).

9-Methoxy-fluoren $C_{14}H_{12}O = C_{13}H_9 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 9-Chlor-fluoren mit Silbernitrat in Methanol (KLIEGL, *B.* 62, 1334). — Nadeln (aus Petroläther). F: 43,5°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

9-Äthoxy-fluoren $C_{15}H_{14}O = C_{13}H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 9-Chlorfluoren mit Silbernitrat in Alkohol auf dem Wasserbad (KLIEGL, WÜNSCH, WEIGELE, *B.* 59, 640; K., *B.* 62, 1334 Anm. 30). Beim Erhitzen von 9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-[fluorenyl-(9)-ester] mit Alkohol im Rohr auf 200°, neben anderen Produkten (K., W., W.). — Prismen (aus Petroläther), Nadeln (aus Alkohol). F: 54° (K., W., W.). Leicht löslich in Alkohol und Petroläther (K., W., W.). — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig 9-Brom-fluoren (K., W., W.).

Di-fluorenyl-(9)-äther $C_{26}H_{18}O = (C_{13}H_9)_2O$ (H 692; E I 334). *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Fluorenon mit Zinkstaub in siedender Essigsäure (KLIEGL, *B.* 62, 1334). — Krystalle (aus Eisessig). F: 228°.

9-Acetoxy-fluoren, Fluorenyl-(9)-acetat $C_{15}H_{12}O_2 = C_{13}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 692; E I 334). *B.* Beim Erhitzen von 9-Oxy-fluoren mit Essigsäureanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (KUHN, WASSERMANN, *B.* 58, 2231). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Fluorenon mit Zinkstaub und Essigsäure (KLIEGL, *B.* 62, 1334). Konnte entgegen den Angaben von SCHMIDT, MEZGER (*B.* 39 [1906], 3899) und KUHN, WASSERMANN (*B.* 58, 2231) beim Behandeln von 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9) mit Essigsäureanhydrid nicht erhalten werden (KLIEGL, WÜNSCH, WEIGELE, *B.* 59, 632). — Krystalle (aus 90%igem Alkohol oder wäßr. Essigsäure). F: 69,5° (KU., WA.), 70° (KL.). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd 9-Chlorfluoren und 9-Oxy-fluoren (KU., WA.). Beim Erhitzen mit Alkohol auf 200° entstehen 9-Oxyfluoren und Essigester (KL., WÜ., WEI., *B.* 59, 640 Anm. 25).

Eine von HENSTOCK (*Soc.* 119, 1463) als 9-Acetoxy-fluoren angesehene Verbindung $C_{15}H_{12}O_2$ s. E II 5, 583.

2-Chlor-9-oxy-fluoren, 2-Chlor-fluorenol $C_{13}H_9OCl$, Formel I. *B.* Aus 2-Chlor-fluorenon durch Reduktion mit Zink in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung (COURTOT, VIGNATI, *C. r.* **184**, 1180.) — Nadeln. F: 142°.

2.7-Dichlor-9-oxy-fluoren, 2.7-Dichlor-fluorenol $C_{13}H_8OCl_2$, Formel II. *B.* Aus 2.7-Dichlor-fluorenon durch Reduktion mit Zink in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung (COURTOT, VIGNATI, *C. r.* **184**, 1180). — Nadeln. F: 154—155°.

I. II. III. IV.

2-Brom-9-oxy-fluoren, 2-Brom-fluorenol $C_{13}H_9OBr$, Formel III. Die unter dieser Formel von SCHMIDT, BAUER (*B.* **38** [1905], 3751) beschriebene Verbindung (H 692) ist 9-Chlor-2-brom-fluoren (E II 5, 535) gewesen (COURTOT, VIGNATI, *Bl.* [4] **41**, 62). — *B.* Aus 2-Brom-fluorenon durch Reduktion mit Zinkstaub in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung (C., V.). — F: 129—130°.

2-Brom-9-acetoxy-fluoren $C_{15}H_{11}O_2Br = C_{13}H_8Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 692). *B.* Aus 2-Brom-fluorenol-(9) durch Acetylieren (COURTOT, VIGNATI, *Bl.* [4] **41**, 62). — F: 70—72°.

2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren, 2.7-Dibrom-fluorenol $C_{13}H_8OBr_2$, Formel IV. *B.* Aus 2.7-Dibrom-fluorenon durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **55**, 2039). — Nadeln (aus Eisessig). F: 168°.

Phenyl-fluorenyl-(9)-sulfid, 9-Phenylmercapto-fluoren $C_{19}H_{14}S$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!CH \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylendiazomethan (Syst. Nr. 654) und Thiophenol in Petroläther unter Licht- und Luftausschluß (SCHÖNBERG, SCHÜTZ, PETER, *B.* **62**, 1669). — Krystalle (aus Äther). F: ca. 215°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Di-fluorenyl-(9)-sulfid $C_{26}H_{18}S = (C_{13}H_9)_2S$. *B.* Durch Kochen von 9-Chlor-fluoren mit Natriumhydrosulfid in verd. Alkohol (BERGMANN, HERVEY, *B.* **62**, 914). — Blättchen (aus Toluol). Verfärbt sich bei 238° und schmilzt bei 250° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

Di-fluorenyl-(9)-disulfid $C_{26}H_{18}S_2 = [C_{13}H_9 \cdot S-]_2$. Diese Konstitution kommt der von MANCHOT, KRISCHE (*A.* **337** [1904], 187) und MANCHOT, ZAHN (*A.* **345** [1906], 332) beschriebenen Verbindung $C_{26}H_{18}S_2$ (H 7, 467) sowie dem von SMEDLEY (*Soc.* **87** [1905], 1254) beschriebenen Difluorenyliden-disulfid $C_{26}H_{16}S_2$ (H 19, 62) zu (BERGMANN, HERVEY, *B.* **62**, 913; SCHÖNBERG, Mitarb., *B.* **62**, 2554, 2562). — *B.* Beim Kochen von 9-Chlor-fluoren mit Natriumdisulfid in Alkohol oder mit 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon und Kaliumcarbonat in Propylalkohol (B., H., *B.* **62**, 913, 914). Durch Einw. einer alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung auf 9.9-Dichlor-fluoren (SM., *Soc.* **87**, 1253; vgl. B., H., *B.* **62**, 913). — Nadeln (aus Propylalkohol). F: 169—170° (B., H., *B.* **62**, 913). Unlöslich in Methanol; löslich in methylalkoholischer Kalilauge mit roter Farbe (B., H.). — Liefert bei der Reduktion mit Magnesiumpulver und Eisessig bei 19° Fluoren (SCH., Mitarb., *B.* **62**, 2562).

2. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O$.

1. ***2-Oxy-stilben, α-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 692). *B.* Aus [2-Oxy-phenyl]-benzyl-carbinol beim Erhitzen auf 180° bis 200°, besser durch Kochen mit Acetanhydrid, folgendes Erhitzen auf 200° und Verseifen mit alkoh. Natronlauge (KAUFFMANN, *A.* **433**, 241). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 145°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K. Fluoresciert in alkoh. Lösung im Eisenbogenlicht blau bis violett; die stark verdünnte gelbliche Lösung in alkoh. Kalilauge fluoresciert schon im Tageslicht grün. — Kaliumsalz. Gelb. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., *A.* **433**, 239.

2-Methoxy-stilben $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 693). *B.* Aus 2-Oxy-stilben durch Einw. von Dimethylsulfat (KAUFFMANN, *A.* **433**, 241). — Krystalle (aus Petroläther). F: 68° (K.). Fluoresciert in alkoh. Lösung im Eisenbogenlicht violettblau (K.). Absorptionsspektrum in Alkohol: K., *A.* **433**, 239. — Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff: REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* **4**, 248.

4'-Nitro-2-acetoxy-stilben $C_{16}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Nitro-phenylessigsäure mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 130° und Kochen des nicht näher beschriebenen 4'-Nitro-2-oxy-stilbens mit Acetanhydrid (CULLINANE, *Soc.* **123**, 2055, 2058). — Hellgelbe

Prismen. F: 135°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol. Etwa 0,01 g zeigen in 2 cm³ Benzol eine grünlichgelbe, in 2 cm³ Eisessig oder Trichloressigsäure eine orangegelbe Färbung.

2'.4'-Dinitro-2-oxy-stilben $C_{14}H_{10}O_5N_2$, Formel I. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-toluol mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf dem Dampfbad (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **127**, 1503). — Hellbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 179—181°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; löst sich in Natronlauge mit roter Farbe.

2'.4'-Dinitro-2-methoxy-stilben $C_{15}H_{12}O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dinitro-toluol mit 2-Methoxy-benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin auf dem Dampfbad (ROBINSON, ZAKI, *Soc.* **1927**, 2489). — Orangerote Nadeln (aus Aceton). F: 176°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; die Lösungen sind gelb.

I. $O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4(OH)$ II. $O_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4(OH)$

2'.4'.6'-Trinitro-2-oxy-stilben $C_{14}H_9O_7N_3$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Trinitro-toluol mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 160° (CULLINANE, *Soc.* **123**, 2055, 2058). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 148°. Etwa 0,01 g zeigen in 2 cm³ Benzol eine dunkelgelbe, in 2 cm³ Eisessig eine orangegelbe, in 2 cm³ Trichloressigsäure eine orangerote Färbung.

2. ***3-Oxy-stilben, α-Phenyl-β-[3-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4'-Nitro-3-oxy-stilben $C_{14}H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-phenylessigsäure mit 3-Oxy-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 110° (CULLINANE, *Soc.* **123**, 2055, 2059). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188° (Zers.). Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Etwa 0,01 g zeigen in 2 cm³ Benzol eine grünlichgelbe, in 2 cm³ Eisessig eine dunkelgelbe, in 2 cm³ Trichloressigsäure eine orangegelbe Färbung.

2'.4'-Dinitro-3-oxy-stilben $C_{14}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-toluol mit 3-Oxybenzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 140° (CULLINANE, *Soc.* **123**, 2055, 2059). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 194°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Chloroform. Etwa 0,01 g zeigen in 2 cm³ Benzol eine gelbe, in 2 cm³ Eisessig eine orangegelbe, in 2 cm³ Trichloressigsäure eine orangerote Färbung.

$O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4(OH)$

2'.4'.6'-Trinitro-3-oxy-stilben $C_{14}H_9O_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Trinitro-toluol mit 3-Oxy-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 140° (CULLINANE, *Soc.* **123**, 2055, 2059). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 205° (Zers.). Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform und Alkohol. Etwa 0,01 g zeigen in 2 cm³ Benzol eine gelbe, in 2 cm³ Eisessig eine weinrote, in 2 cm³ Trichloressigsäure eine dunkelrote Färbung.

$O_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4(OH)$

3. ***4-Oxy-stilben, α-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 693; E I 335). F: 189° (LEY, *Ph. Ch.* **94**, 440). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: L., *Ph. Ch.* **94**, 421.

4-Methoxy-stilben $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Feste Form, stabile Form (H 693; E I 335). *B.* Aus α.α'-Dibrom-4-methoxy-dibenzyl beim Erhitzen mit Calciumcarbonat in wäßr. Aceton (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **37**, 1416) oder beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder Eisessig (VAN DUIN, *R.* **45**, 347, 351). Beim Erhitzen von [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-carbinol-acetat mit verd. Schwefelsäure (BANÚS, *An. Soc. españ.* **26**, 396; *C.* **1929** II, 1414). — *Darst.* Durch Destillation von [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-carbinol unter gewöhnlichem Druck (VAN D., *R.* **45**, 351) oder bei 20 mm Druck (PFEIFFER, EISTERT, *J. pr.* [2] **124**, 178) oder durch Kochen des Carbinols mit 50%iger Schwefelsäure (O., T., *Bl.* [4] **37**, 1415). — Blättchen (aus Alkohol, Eisessig oder Essigester). F: 135—136° (O., T.), 135—136° (korr.) (VAN D.), 136° (LEY, *Ph. Ch.* **94**, 440). Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: LEY, *Ph. Ch.* **94**, 421. — Gibt bei der Oxydation mit Benzopersäure in Chloroform α-Phenyl-α'-[4-methoxy-phenyl]-äthylenoxyd (TIFFENEAU, LÉVY, *C. r.* **182**, 391; *Bl.* [4] **39**, 781). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff: REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* **4**, 248.

H 693, Z. 29 v. u. statt „Benzylmagnesiumbromid" lies „Benzylmagnesiumchlorid".

α'-Brom-4-methoxy-stilben $C_{15}H_{13}OBr = C_6H_5\cdot CBr:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α.α'-Dibrom-4-methoxy-dibenzyl bei langsamem Erhitzen auf 180—190° (PFEIFFER, EISTERT, *J. pr.* [2] **124**, 179). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 53—54°.

α.α'-Dibrom-4-methoxy-stilben, 4-Methoxy-tolandibromid $C_{15}H_{12}OBr_2 = C_6H_5\cdot CBr:CBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-tolan und Brom in Chloroform (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **37**, 1416). — Krystalle (aus Benzol). F: 166—167° (Zers.).

3'-Nitro-4-oxy-stilben $C_{14}H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 3-Nitro-phenylessigsäure mit 4-Oxy-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 160—170° (CULLINANE, *Soc.* **123**, 2055, 2059). — Farblose Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 210°. Etwa 0,01 g zeigen in 2 cm^3 Benzol eine hellgelbe, in 2 cm^3 Eisessig eine orangegelbe, in 2 cm^3 Trichloressigsäure eine orangerote Färbung.

4'-Nitro-4-oxy-stilben $C_{14}H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (E I 335). *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-phenylessigsäure mit 4-Oxy-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 140° (CULLINANE, *Soc.* **123**, 2056). — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig oder besser aus verd. Alkohol); grünlichgelbe Blättchen (aus Benzol + Petroläther), die beim Reiben oder Erhitzen gelb werden. Beide Formen schmelzen bei 204°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; ziemlich schwer löslich in Benzol und Ligroin. Mäßig konzentrierte alkoholische Lösungen sind tiefrot. Etwa 0,01 g zeigen in 2 cm^3 Benzol eine grünlichgelbe, in 2 cm^3 Eisessig eine dunkelgelbe, in 2 cm^3 Trichloressigsäure eine orangerote Färbung. — Verbindungen mit Alkohol: $C_{14}H_{11}O_3N + C_2H_6O$. *B.* Beim Eintragen einer heißen konzentrierten alkoholischen Lösung von 4'-Nitro-4-oxy-stilben in wenig Wasser (C.). Rotes Pulver. Geht bei längerem Aufbewahren, beim Erhitzen auf ca. 100° oder beim Reiben in die alkoholfreie gelbe Form über. — $C_{14}H_{11}O_3N + 2C_2H_6O$. *B.* Beim Verdunstenlassen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 4'-Nitro-4-oxy-stilben bei Zimmertemperatur (C.). Schwarze Nadeln. F: 158°. Geht beim Aufbewahren, Erhitzen oder Reiben in die alkoholfreie gelbe Form über.

4'-Nitro-4-methoxy-stilben $C_{15}H_{13}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 693; E I 335). Zur Bildung aus 4-Nitro-phenylessigsäure und Anisaldehyd in Gegenwart von Piperidin nach PFEIFFER (*B.* **48** [1915], 1793) vgl. PF., EISTERT, *J. pr.* [2] **124**, 180.

4'-Nitro-4-acetoxy-stilben $C_{16}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4'-Nitro-4-oxy-stilben mit Acetanhydrid (CULLINANE, *Soc.* **123**, 2055, 2057). — Gelbe Tafeln. F: 182—184°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, etwas leichter in Benzol, leicht in Chloroform, Eisessig und Aceton. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett; ca. 0,01 g zeigen in 2 cm^3 Benzol eine hellgelbgrüne, in 2 cm^3 Eisessig eine grünlichgelbe, in 2 cm^3 Trichloressigsäure eine dunkelgrünlichgelbe Färbung.

α-Nitro-4-methoxy-stilben $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH:C(NO_2)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren von 4-Methoxy-phenylnitromethan und Benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von Methylaminhydrochlorid und Soda (MEISENHEIMER, WEIBEZAHN, *B.* **54**, 3202; M., LANGE, LAMPARTER, *A.* **444**, 99). — Hellgelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 95° (M., W.). — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 3.5-Diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol (M., W., *B.* **54**, 3200; M., LANGE, *B.* **57**, 289), beim Erhitzen mit 30%iger methylalkoholischer Kalilauge auf 150° die α-Form des 4-Methoxy-benzil-α'-dimethylacetal-α-oxims (M., L., L., *A.* **444**, 100). Beim Behandeln mit [4-Methoxy-phenyl]-nitromethan in 50%iger Natronlauge bei 150° entsteht 4-Phenyl-3.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol (M., W., *B.* **54**, 3202).

α'-Brom-4'-nitro-4-methoxy-stilben $C_{15}H_{12}O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CBr:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α.α'-Dibrom-4'-nitro-4-methoxy-dibenzyl auf 150—170° (PFEIFFER, EISTERT, *J. pr.* [2] **124**, 180). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 93°.

4'-Jod-2'-nitro-4-methoxy-stilben $C_{15}H_{12}O_3NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2'-Nitro-4'-amino-4-methoxy-stilben und konzentrierter wäßriger Kaliumjodid-Lösung (PFEIFFER, SCHMITZ, INOUE, *J. pr.* [2] **121**, 77). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 100—100,5°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Ligroin.

I
$O_2N\cdot\langle\quad\rangle\cdot CH:CH\cdot\langle\quad\rangle\cdot O\cdot CH_3$

2'.4'-Dinitro-4-oxy-stilben $C_{14}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (E I 335). Zur Bildung beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-toluol mit 4-Oxy-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin vgl. CULLINANE, *Soc.* **123**, 2057. In geringer Menge bei der Kondensation von 2.4-Dinitro-benzaldehyd mit p-Kresol in Gegenwart von Piperidin bei 140° (C.). — Tiefrote Prismen (aus Eisessig); dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig + Wasser), die beim Erhitzen auf ca. 100° rot werden. Beide Formen schmelzen bei 158°. Etwa 0,01 g geben in 2 cm^3 Benzol eine grünlichgelbe, in 2 cm^3 Eisessig eine orangegelbe, in 2 cm^3

NO_2
$O_2N\cdot\langle\quad\rangle\cdot CH:CH\cdot\langle\quad\rangle\cdot OH$

Trichloressigsäure eine orangerote Färbung. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und in alkoh. Natronlauge sind violett.

2′.4′-Dinitro-4-methoxy-stilben $C_{15}H_{12}O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (E I 335). Zur Bildung aus 2.4-Dinitro-toluol und Anisaldehyd in Gegenwart von Piperidin vgl. Pastak, *Bl.* [4] **39**, 74; Nisbet, *Soc.* **1927**, 2082. — F: 163° (N.), 162—163° (P.). — Liefert bei der Einw. von Benzoin in heißem Alkohol bei Gegenwart von Natriummethylat oder -äthylat 3.3′-Dinitro-4.4′-bis-[4-methoxy-styryl]-azoxybenzol (N., *Soc.* **1927**, 2085).

2′.4 -Dinitro-4-acetoxy-stilben $C_{16}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 336). Etwa 0,01 g zeigen in 2 cm³ Benzol eine grünstichig gelbe, in 2 cm³ Eisessig eine tiefgelbe, in 2 cm³ Trichloressigsäure eine orangegelbe Färbung (Cullinane, *Soc.* **123**, 2055).

2′.4′.6′-Trinitro-4-methoxy-stilben $C_{15}H_{11}O_7N_3$, s. nebenstehende Formel (E I 336). Zur Bildung aus 2.4.6-Trinitro-toluol und Anisaldehyd in Gegenwart von Piperidin vgl. Pastak, *Bl.* [4] **39**, 75; Nisbet, *Soc.* **1927**, 2083. — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 167—168° (P.; N.). — Liefert bei der Einw. von Benzoin in heißem Alkohol bei Gegenwart von Natriummethylat oder -äthylat 3.5.3′.5′-Tetranitro-4.4′-bis-[4-methoxy-styryl]-azoxy-benzol (N., *Soc.* **1927**, 2085).

NO_2
$O_2N\cdot C_6H_2\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
NO_2

4. ***α-Oxy-stilben, α-Oxy-α.β-diphenyl-äthylen*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH{:}C(OH)\cdot C_6H_5$.

α′-Nitro-α-methoxy-stilben $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot C(NO_2){:}C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten aus beiden Formen des α.α′-Dinitro-stilbens beim Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge (Wieland, Blümich, *A.* **424**, 107). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 88—89°.

5. ***α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot C({:}CH_2)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

β-Chlor-α-phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{15}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot C({:}CHCl)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Gemisch der beiden H 694 beschriebenen Stereoisomeren. — *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-acetaldehyd in Tetrachlorkohlenstoff (Stoermer, Frick, *B.* **57**, 26). — Liefert beim Erhitzen mit überschüssiger Natriumäthylat-Lösung im Autoklaven auf 200° 2-Phenyl-cumaron und sehr geringe Mengen einer in Sodalösung und Ammoniak unlöslichen, in Natronlauge mit blaßgelber Farbe löslichen Verbindung vom Schmelzpunkt 114° (vielleicht β-Äthoxy-α-phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylen $C_6H_5\cdot C({:}CH\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$) und einer in Sodalösung und Ammoniak löslichen Verbindung vom Schmelzpunkt 88°.

6. ***α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot C({:}CH_2)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot C({:}CH_2)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 695; E I 336). *B.* Bei der Destillation von Methyl-phenyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol unter 2 mm Druck (Hurd, Webb, *Am. Soc.* **49**, 549). Aus 4-Methoxy-acetophenon und 2 Mol Phenylmagnesiumbromid (Skraup, Freundlich, *A.* **431**, 255 Anm. 2). Zur Bildung aus 4-Methoxy-benzophenon und Methylmagnesiumjodid nach Stoermer, Simon (*B.* **37** [1904], 4166) vgl. Tiffeneau, Orechow, *Bl.* [4] **37**, 436. — Krystalle (aus Alkohol). F: 75° (H., W.), 75—76° (T., O.). — Geschwindigkeit der Oxydation mit Benzopersäure in Chloroform bei 0°: Meerwein, *J. pr.* [2] **113**, 11, 25. Bei Einw. von Jod und Quecksilber(II)-oxyd in feuchtem Äther und Behandlung des nicht näher beschriebenen Jodhydrins mit Silbernitrat entsteht Phenyl-[4-methoxy-benzyl]-keton (T., O., *Bl.* [4] **37**, 437). — Verbindung mit Zinn(IV)-bromid. Gelb (Sk., F., *A.* **431**, 253, 255). Colorimetrische Verfolgung des Zerfalls in Benzol-Lösung: Sk., F.

β-Brom-α-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{15}H_{13}OBr = C_6H_5\cdot C({:}CHBr)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Gemisch der beiden H 696 beschriebenen Stereoisomeren. — Liefert beim Kochen mit Magnesium in Äther neben der normalen Grignardverbindung (33% der Theorie) wenig 1.4-Diphenyl-1.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-butadien-(1.3) und andere Produkte (Hurd, Webb, *Am. Soc.* **49**, 550).

7. ***α-Oxymethylen-diphenylmethan. β-Oxy-α.α-diphenyl-äthylen, β.β-Diphenyl-vinylalkohol*** $C_{14}H_{12}O = (C_6H_5)_2C{:}CH\cdot OH$ ist desmotrop mit Diphenylacetaldehyd $(C_6H_5)_2CH\cdot CHO$, Syst. Nr. 653.

α-Äthoxymethylen-diphenylmethan, β-Äthoxy-α.α-diphenyl-äthylen, Äthyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-äther $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2C{:}CH\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 696; E I 336). Der von Buttenberg (*A.* **279**, 329) bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Äthyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-äther in alkoh. Lösung erhaltene Kohlenwasserstoff $(C_{14}H_{10})_x$ ist 1.2.4-Triphenyl-naphthalin $C_{28}H_{20}$ (E II 5, 702) gewesen (Blum, *B.* **62**, 882; vgl. Brand, *B.* **54**, 1992).

Bis-[β.β-diphenyl-vinyl]-äther, *β.β.β′.β′*-**Tetraphenyl-divinyläther** $C_{28}H_{22}O$ = $[(C_6H_5)_2C:CH]_2O$. *B.* Aus *α.α.α′.α′*-Tetraphenyl-diäthylenglykol $[(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2]_2O$ beim Erhitzen mit Essigsäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff (GODCHOT, *C. r.* **184**, 821). — Öl. — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd Benzophenon.

α-**Acetoxymethylen-diphenylmethan**, [*β.β*-**Diphenyl-vinyl**]-**acetat** $C_{16}H_{14}O_2$ = $(C_6H_5)_2C:CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 336). Kp_{15}: 187—188° (v. AUWERS, *B.* **56**, 1680). $D_4^{19,9}$: 1,1018. $n_\alpha^{19,9}$: 1,5885; $n_{He}^{19,9}$: 1,5958; $n_\beta^{19,9}$: 1,6142; $n_\gamma^{19,9}$: 1,6315.

8. ***1-Oxy-9.10-dihydro-anthracen, 9.10-Dihydro-anthrol-(1)*** $C_{14}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (H 696). *B.* Neben anderen Produkten aus 1-Oxy-anthracen bei der Hydrierung mit 2 Atomen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Dekalin unterhalb 200° im Autoklaven (v. BRAUN, *A.* **451**, 37) oder besser durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (v. BR., BAYER, *A.* **472**, 99). — Schwach grünlich fluorescierende Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 100° (v. BR.; v. BR., B.). Die Lösungen in verd. Alkalien sind farblos (MOIR, *Soc.* **1927**, 1810 Anm.). Absorptionsspektrum in Natronlauge: M., *Soc.* **1927**, 1810. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 210° unter Druck 1-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen und geringere Mengen 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen und 1-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen (v. BR., B., *A.* **472**, 102).

Acetat $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 696). F: 84° (v. BRAUN, *A.* **451**, 38; v. BR., BAYER, *A.* **472**, 99).

9. ***2-Oxy-9.10-dihydro-anthracen, 9.10-Dihydro-anthrol-(2)*** $C_{14}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (H 696). *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 2-Oxy-anthracen mit 2 Atomen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel im Autoklaven bei etwas über 200° (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 105). Aus 2-Oxy-anthron-(9) beim Behandeln mit Natrium in Isoamylalkohol (v. BR., B.). Aus 2-Oxy-anthrachinon bei Einw. von Zinkstaub und Alkali im Autoklaven bei 150° (v. BR., B., *A.* **472**, 105 Anm. 3). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 129°. — Bei der Hydrierung mit 2 Atomen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in der Hitze unter Druck entstehen 2-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen und 2-Oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen.

10. ***9-Oxy-9.10-dihydro-anthracen, 9.10-Dihydro-anthranol*** $C_{14}H_{12}O$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)}{CH_2}>C_6H_4$ (H 697). Liefert beim Behandeln mit 2 Atomen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 200° unter Druck 9.10-Dihydro-anthracen, 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen, 1.2.3.4-Tetrahydro-anthranol und etwas Anthracen (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2680).

10-Nitro-9-methoxy-9.10-dihydro-anthracen $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(O\cdot CH_3)}{CH(NO_2)}>C_6H_4$ (H 697). Liefert beim Behandeln mit Pyridin oder wäßr. Natronlauge 9-Nitro-anthracen (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2002).

10-Nitro-9-acetoxy-9.10-dihydro-anthracen, [10-Nitro-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-acetat $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}{CH(NO_2)}>C_6H_4$ (H 698). Zur Bildung aus Anthracen und Salpetersäure in Eisessig (MEISENHEIMER, CONNERADE, *A.* **330**, 158) vgl. BARNETT, COOK, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2001. — Die gelbe Lösung in Alkohol oder Methyläthylketon wird beim Erwärmen dunkel infolge Bildung von 9-Nitro-anthracen, das auch bei Einw. von Pyridin oder verdünnter wäßriger Natronlauge entsteht. Geht beim Erwärmen mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure unter Einleiten von Kohlendioxyd in Anthracen über. Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in Eisessig auf dem Wasserbad Dianthron.

2.3-Dichlor-10-nitro-9-acetoxy-9.10-dihydro-anthracen, [2.3-Dichlor-10-nitro-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-acetat $C_{16}H_{11}O_4NCl_2$, Formel I. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten durch Kochen von 2.3-Dichlor-anthracen mit Salpetersäure (D: 1,5) und Eisessig (BARNETT, MATTHEWS, WILTSHIRE, *R.* **45**, 562). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 181° (Zers.).

1.8 (oder 4.5)-Dichlor-10-nitro-9-oxy-9.10-dihydro-anthracen, 1.8 (oder 4.5)-Dichlor-10-nitro-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{14}H_9O_3NCl_2$, Formel II oder III. *B.* Aus

I. II. III.

1.8-Dichlor-anthracen durch Kochen mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig (BARNETT, MATTHEWS, *R.* **43**, 539). — Krystalle (aus Eisessig). F: 201°. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig auf dem Wasserbad 1.8-Dichlor-anthracen. Beim Behandeln mit Pyridin entsteht 1.8 (oder 4.5)-Dichlor-9-nitro-anthracen.

11. ***9-Oxy-9.10-dihydro-phenanthren, 9.10-Dihydro-phenanthrol-(9)*** $C_{14}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel.

Bis - [10 - nitro - 9.10 - dihydro - phenanthryl - (9)] - äther $C_{28}H_{20}O_5N_2$ = $C_6H_4\cdot CH$—O—$HC\cdot C_6H_4$ / $C_6H_4\cdot CH\cdot NO_2$ $O_2N\cdot HC\cdot C_6H_4$ (H 699). *B.* Durch Einw. von absol. Salpetersäure auf Phenanthren in Tetrachlorkohlenstoff bei —10° bis —15° (WIELAND, RAHN, *B.* **54**, 1774). — Nadeln (aus Aceton). Krystallisiert aus Benzol mit Krystallbenzol, das im Vakuum bei 100° abgegeben wird. F: 167°.

12. ***2-Oxymethyl-fluoren, Fluorenyl-(2)-carbinol*** $C_{14}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Fluorenyl-(2)-methyl]-amin und Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (v. BRAUN, ENGEL, *B.* **57**, 193). Krystalle (aus Ligroin). F: 131°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv blaugrün; die Färbung verschwindet erst auf Zusatz von viel Wasser.

13. ***9-Oxy-9-methyl-fluoren, 9-Methyl-fluorenol*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_4 / C_6H_4 > C(CH_3)\cdot OH$ (H 699). *Darst.* Aus Fluorenon beim Behandeln mit Methylmagnesiumbromid (WIELAND, KRAUSE, *A.* **443**, 135) oder Methylmagnesiumjodid in Äther (FERRER, *An. Soc. españ.* **20**, 462; *C.* **1923** III, 1161). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (W., K.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd oder besser mit Aluminiumphosphat im Vakuum auf ca. 250° 9-Methylen-fluoren, polymeres 9-Methylen-fluoren (E II 5, 584), 9-Methyl-fluoren und andere Produkte (W., REINDEL, FERRER, *B.* **55**, 3315; F.; vgl. W., PROBST, *A.* **530** [1937], 281).

Verbindung $C_{14}H_{12}O$ (H 699). Ist als 9-Äthoxy-9-methyl-fluoren (s. u.) erkannt worden (WIELAND, CERREZO, *A.* **457**, 249; NAKAMURA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 117; *C.* **1928** I, 345; vgl. W., KRAUSE, *A.* **443**, 132, 141).

9-Methoxy-9-methyl-fluoren $C_{15}H_{14}O = C_6H_4 / C_6H_4 > C(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Chlor-9-methyl-fluoren beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung (WIELAND, KRAUSE, *A.* **443**, 136). Durch aufeinanderfolgende Einw. von Acetanhydrid und Methanol auf 9-Methyl-fluorenol-(9) (NAKAMURA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 118; *C.* **1928** I, 345). Aus 9-Natrium-9-methoxy-fluoren in Äther durch Einw. von Methyljodid (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 201). — Prismen (aus Methanol). F: 92—93° (SCH., B.), 90° (W., K.).

9-Äthoxy-9-methyl-fluoren $C_{16}H_{16}O = C_6H_4 / C_6H_4 > C(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge beim Sättigen einer stark gekühlten ätherischen Lösung von 9-Oxy-9-methyl-fluoren mit Chlorwasserstoff (DAUFRESNE, *Bl.* [4] 1 [1907], 1235; vgl. WIELAND, CERREZO, *A.* **457**, 249; NAKAMURA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 118; *C.* **1928** I, 345). Aus 9-Chlor-9-methyl-fluoren durch Einw. von alkoh. Ammoniak (N.) oder von alkoh. Natriumäthylat-Lösung (W., C., *A.* **457**, 255). Beim Kochen von 9-Acetoxy-9-methyl-fluoren mit Alkohol (W., C., *A.* **457**, 252, 254). Entstand einmal aus Fluorenon durch Einw. von Methylmagnesiumbromid in Äther und folgende Umkrystallisation des Reaktionsprodukts aus Alkohol (W., C., *A.* **457**, 251, 253; vgl. W., KRAUSE, *A.* **443**, 140). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85—86° (DAU.), 84° (W., K., *A.* **443**, 141; W., C., *A.* **457**, 255). Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivbrauner Farbe (W., K.). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung bildet sich 9-Chlor-9-methyl-fluoren (W., K.).

9-Acetoxy-9-methyl-fluoren, [9-Methyl-fluorenyl-(9)]-acetat $C_{16}H_{14}O_2$ = $C_6H_4 / C_6H_4 > C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Oxy-9-methyl-fluoren durch Erwärmen mit Acetanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (WIELAND, CERREZO, *A.* **457**, 254). — Prismen (aus Äther). F: ca. 75°. — Unbeständig. Beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator sowie beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Essigsäure abgespalten. Liefert beim Kochen mit Alkohol 9-Äthoxy-9-methyl-fluoren.

2.7-Dibrom-9-oxy-9-methyl-fluoren, 2.7-Dibrom-9-methyl-fluorenol $C_{14}H_{10}OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2.7-Dibrom-fluorenon mit Methylmagnesiumjodid in Äther (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **55**, 2037). — Prismen (aus Benzol). F: 162—163°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure 9-Chlor-2.7-dibrom-9-methyl-fluoren.

3. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{14}O$.

1. ***3-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-propen-(1), α-[4-Oxy-phenyl]-β-benzyl-äthylen*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propan mit Zinkstaub und anschließend mit etwas Silber in siedendem Alkohol (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1929**, 450). Bei der Kondensation des Natriumsalzes der β-Phenyl-propionsäure mit Anisaldehyd in Acetanhydrid bei 150—170°, neben anderen Produkten (I., PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2386; I., SH.). — Öl. Kp_{30}: 227° (I., P.); Kp_{14-15}: 211—215°; Kp_3: 185—186° (I., SH.). n_{546}^{20}: 1,6060 (I., SH.). — Lagert sich beim Behandeln mit 1,45 n-Natriumäthylat-Lösung bei 85° zu 29,5% in 1-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) um; Geschwindigkeit dieser Umwandlung: I., SH., *Soc.* **1929**, 448, 451. Bei der Ozonolyse entstehen Anisaldehyd, Phenylacetaldehyd und Anissäure (I., SH.). Liefert mit Brom in Chloroform bei 0° 1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propan (I., P.).

2. ***1-Phenyl-3-[2-oxy-phenyl]-propen-(1), α-Phenyl-β-[2-oxy-benzyl]-äthylen, 2-Cinnamyl-phenol*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von Cinnamylbromid mit Natriumphenolat in Benzol (CLAISEN, *Z. ang. Ch.* **36**, 478; *A.* **442**, 234; D.R.P. 412169; *C.* **1925** II, 94; *Frdl.* **15**, 267). — Nadeln (aus Benzin oder absol. Ameisensäure). F: 55,5—56,5°. Kp_{11}: 208—209°. — Liefert beim Aufbewahren mit Bromwasserstoff in Eisessig, ebenso beim Kochen mit absol. Ameisensäure 2-Phenyl-chroman (C., *A.* **442**, 235). — Das Phenylurethan schmilzt bei 131,5—132° (C., *A.* **442**, 235).

3. ***1-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-propen-(1), α-Phenyl-β-[4-oxy-benzyl]-äthylen, 4-Cinnamyl-phenol*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

1-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), α-Phenyl-β-anisyl-äthylen $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 2.3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propan mit Zinkstaub und anschließend mit etwas Silber in siedendem Alkohol (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1929**, 450). Bei der Kondensation des Natriumsalzes der β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure mit Benzaldehyd in Acetanhydrid bei 150° bis 170°, neben anderen Produkten (I., PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2387; I., SH., *Soc.* **1929**, 449). — Öl. Kp_{25}: 220° (I., P., *Soc.* **121**, 2388); Kp_3: 179—180° (I., SH.). n_{546}^{20}: 1,6025 (I., SH.). — Lagert sich beim Behandeln mit 1,45 n-Natriumäthylat-Lösung bei 85° zu 70,5% in 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) um; Geschwindigkeit dieser Umwandlung: I., SH., *Soc.* **1929**, 448, 451. Bei der Ozonolyse entstehen Benzaldehyd, 4-Methoxy-phenylacetaldehyd und Benzoesäure (I., SH., *Soc.* **1929**, 450). Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform bei 0° 2.3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propan (I., P.).

4. ***1-Oxy-1.3-diphenyl-propen-(1), 1.3-Diphenyl-propen-(1)-ol-(1), α-Oxy-α-phenyl-β-benzyl-äthylen*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot OH$.

Bis-[α.γ-diphenyl-propenyl]-äther $C_{30}H_{26}O = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:C(C_6H_5)]_2O$. *B.* Bei der Umlagerung von Bis-[α.γ-diphenyl-allyl]-äther durch Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 2570). — Gelbes Öl, das sich bei der Destillation im Vakuum zersetzt. — Gibt bei Einw. von Brom in Chloroform Bis-[β-brom-α.γ-diphenyl-propenyl]-äther. Liefert bei der Ozonspaltung Phenylacetaldehyd und Benzoesäure.

Bis-[β-brom-α.γ-diphenyl-propenyl]-äther $C_{30}H_{24}OBr_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CBr:C(C_6H_5)]_2O$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Bis-[α.γ-diphenyl-propenyl]-äther in Chloroform (SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 2570). — Wurde nicht rein erhalten. — Entfärbt eine alkal. Lösung von Permanganat in wäßr. Aceton rasch.

5. ***3-Oxy-1.3-diphenyl-propen-(1), 1.3-Diphenyl-propen-(1)-ol-(3), Phenylstyrylcarbinol, α.γ-Diphenyl-allylalkohol*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Phenylmagnesiumbromid in Äther (NOMURA, *Bl.* [4] **37**, 1245). Bei der Reduktion von Benzylidenacetophenon mit geschmolzenem Aluminiumäthylat (MEERWEIN, SCHMIDT, *A.* **444**, 227). — Nadeln (aus Ligroin oder Äther + Petroläther). F: 58—59° (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 916), 58° (SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 2569), 57—58° (M., SCH.), 56,5—57° (N.). Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser (N.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe (M., SCH.). — Lagert sich beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung oder mit alkoh. Kalilauge in ω-Benzyl-acetophenon um (N., *Bl.* [4] **37**, 1246). Liefert bei Einw. einer 30%igen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig in der Kälte Bis-[α.γ-diphenyl-allyl]-äther (SH., *Soc.* **1928**, 2570).

Bis-[α.γ-diphenyl-allyl]-äther $C_{30}H_{26}O = [C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5)]_2O$. *B.* Durch Einw. einer 30%igen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf α.γ-Diphenyl-allylalkohol in der Kälte (SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 2569). — Prismen (aus Ligroin oder Methanol). F: 98—99°.

— Lagert sich beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung in Bis-[α.γ-diphenyl-propenyl]-äther um. Bei der Ozonspaltung entstehen Benzaldehyd und Benzoesäure. Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform Bis-[β.γ-dibrom-α.γ-diphenyl-propyl]-äther.

3-Acetoxy-1.3-diphenyl-propen-(1), [α.γ-Diphenyl-allyl]-acetat $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α.γ-Diphenyl-allylalkohol mit Acetanhydrid (Nomura, *Bl.* [4] **37**, 1246). — Viscose Flüssigkeit. Kp_8: 211° (N.); Kp_{13}: 211° (Burton, Ingold, *Soc.* **1928**, 916). — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge ω-Benzyl-acetophenon (N.). Beim Behandeln mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff entstehen zwei stereoisomere Dibromide (S. 644) (B., I.).

3-Acetoxy-3-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-propen-(1), [α-Phenyl-γ-(4-chlor-phenyl)-allyl]-acetat $C_{17}H_{15}O_2Cl = ClC_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ und **3-Acetoxy-1-phenyl-3-[4-chlor-phenyl]-propen-(1)**, [γ-Phenyl-α-(4-chlor-phenyl)-allyl]-acetat $C_{17}H_{15}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Ein Gleichgewichtsgemisch der beiden Verbindungen entsteht bei der Einw. von 4-Chlor-phenylmagnesiumjodid auf Zimtaldehyd in Äther und Kochen des gebildeten Alkoholgemisches mit Acetanhydrid (Burton, Ingold, *Soc.* **1928**, 909, 918). — Strohfarbenes viscoses Öl. Kp_{13}: 225° bis 226°. — Bei der Ozonspaltung entstehen 4-Chlor-benzoesäure und Mandelsäure neben geringen Mengen Benzoesäure und wahrscheinlich 4-Chlor-mandelsäure. Beim Behandeln mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff werden 2 Dibromide vom Schmelzpunkt 180° und 193—194° und sehr viscose Produkte erhalten. Das Acetatgemisch liefert beim Kochen mit 20%iger alkoholischer Kalilauge Phenyl-[4-chlor-β-phenäthyl]-keton und wenig [4-Chlor-phenyl]-β-phenäthyl-keton.

6. ***1-Phenyl-2-[4-oxy-phenyl]-propen-(1)***, *α-Methyl-β-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthylen* $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

1-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Destillation von α-Phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-propylalkohol oder β-Phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-isopropylalkohol mit Bimsstein und Schwefelsäure (Lévy, Gallais, Abragam, *Bl.* [4] **43**, 880). Durch Umsetzung von [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-keton mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Destilllation des Reaktionsprodukts unter gewöhnlichem Druck (L., G., A.). — Blättchen. F: 103—104°. Schwer löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Chloroform.

7. ***2-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-propen-(1)***, *α-Methyl-α-phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-äthylen* $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von ω-[4-Methoxy-phenyl]-acetophenon mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Destillation des Reaktionsprodukts unter gewöhnlichem Druck (Lévy, Gallais, Abragam, *Bl.* [4] **43**, 880). Durch Einw. von salpetriger Säure auf β-Phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-isopropylamin in verd. Essigsäure (L., G., A., *Bl.* [4] **43**, 879). — Nadeln (aus Methanol). F: 86—87°. Kp_{760}: 310—315°. Schwer löslich in Methanol.

8. ***1-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-propen-(1)***, *α-Methyl-β-phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-äthylen* $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

1-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 699). *B.* Bei der Destillation von Äthyl-phenyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol (Lévy, Gallais, Abragam, *Bl.* [4] **43**, 877). Aus 4-Methoxy-benzophenon beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (Skraup, Freundlich, *A.* **431**, 268). — Nadeln (aus Methanol), Krystalle (aus Alkohol). F: 53° (L., G., A.), 52° (Sk., F.). Kp_{16}: 183° (L., G., A.). Löst sich in Tetranitromethan mit roter Farbe (Sk., F., *A.* **431**, 262). — Bei der Einw. von Benzopersäure in Chloroform unter Kühlung entsteht nicht näher beschriebenes, öliges α-Methyl-α'-phenyl-α'-[4-methoxy-phenyl]-äthylenoxyd, das sich beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure oder durch Destillation unter Atmosphärendruck in α-Phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-aceton umlagert (L., G., A.). Gibt mit Maleinsäureanhydrid eine orangerote Schmelze (Sk., F., *A.* **431**, 262). Farbreaktionen mit Chinonen: Sk., F., *A.* **431**, 262. — Verbindung mit Zinn(II)-chlorid. Orangefarben (Sk., F., *A.* **431**, 253, 255). Colorimetrische Bestimmung des Zerfalls in Benzol-Lösung: Sk., F. — Verbindung mit Zinn(IV)-bromid. Orangerot (Sk., F.). Colorimetrische Bestimmung des Zerfalls in Benzol-Lösung: Sk., F.

9. ***3-Oxy-1.1-diphenyl-propen-(1)***, *γ.γ-Diphenyl-allylalkohol*, *γ-Phenyl-zimtalkohol* $C_{15}H_{14}O = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus β-Brom-α.α-diphenyl-äthylen durch Einw. von Magnesium und Paraformaldehyd in Äther, neben anderen Produkten (Ziegler, Tiemann, *B.* **55**, 3412). Reinigung über das saure Phthalat. — Krystalle (aus Petroläther + Methanol). F: 61,5—63°. Kp_{20}: 192°; Kp_{15}: 205. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.1-Diphenyl-propan. Bei der Einw. von Eisessig-Bromwasserstoff entsteht 3-Brom-1.1-diphenyl-propen-(1).

3-Acetoxy-1.1-diphenyl-propen-(1), [γ.γ-Diphenyl-allyl]-acetat $C_{17}H_{16}O_2$ = $(C_6H_5)_2C:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von γ-Phenyl-zimtalkohol mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (ZIEGLER, TIEMANN, *B.* **55**, 3412). — F: 36—37,5°. Kp_{15}: 205°. $D_4^{10,7}$: 1,1005. $n_\alpha^{10,7}$: 1,5789; $n_D^{10,7}$: 1,5859; $n_\beta^{10,7}$: 1,6019; $n_\gamma^{10,7}$: 1,6173.

10. ***3-Phenyl-3-[2-oxy-phenyl]-propen-(1), 2-[α-Phenyl-allyl]-phenol*** $C_{15}H_{14}O = H_2C:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch längeres Kochen von Phenyl-cinnamyläther mit Diäthylanilin (CLAISEN, TIETZE, *B.* **58**, 280). — Öl. Erstarrt bei —20° nicht. Kp_{12}: 183—185°. Schwer löslich in Benzin. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Liefert beim Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure in Eisessig 2-Methyl-3-phenyl-cumaran.

11. ***2-Oxy-3-propenyl-diphenyl*** $C_{15}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-3-allyl-diphenyl mit methylalkoholischer Kalilauge auf 180—190° (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 108). — Dickflüssiges Öl. Kp_{13}: 185—187°. $D_4^{12,6}$: 1,0897. $n_\alpha^{12,6}$: 1,6199; $n_{He}^{12,6}$: 1,6284; $n_\beta^{12,6}$: 1,6503; $n_\gamma^{12,6}$: 1,6714. Leicht löslich in Natronlauge. — Wird durch Natrium in siedendem Alkohol zu 2-Oxy-3-propyl-diphenyl reduziert. — Phenylurethan $C_{22}H_{19}O_2N$. F: 166—167,5°.

HO CH:CH·CH_3

2-Methoxy-3-propenyl-diphenyl $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot C_6H_3(CH:CH\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-propenyl-diphenyl und Dimethylsulfat in Natronlauge (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 109). — Öl. Kp_{12}: 173—174°. $D_4^{16,7}$: 1,0554. $n_\alpha^{16,7}$: 1,6019; $n_{He}^{16,7}$: 1,6099; $n_\beta^{16,7}$: 1,6304. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Aceton 2-Methoxy-diphenyl-carbonsäure-(3).

12. ***2-Oxy-3-allyl-diphenyl*** $C_{15}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-Allyloxy-diphenyl auf 250° bis 300° (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 108). — Grünliches Öl. Kp_{13}: 176—178°. $D_4^{16,7}$: 1,0735. $n_\alpha^{16,7}$: 1,5941; $n_{He}^{16,7}$: 1,6011; $n_\beta^{16,7}$: 1,6185; $n_\gamma^{16,7}$: 1,6344. Löst sich in 2 n-Natronlauge mit grüner Farbe und blauer Fluorescenz und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser wieder ab. — Lagert sich beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 180—190° in 2-Oxy-3-propenyl-diphenyl um. — Phenylurethan $C_{22}H_{19}O_2N$. F: 124,5—125,5°.

HO $CH_2\cdot CH:CH_2$

13. ***1-[4-Oxy-phenyl]-hydrinden, 4-[Hydrindyl-(1)]-phenol*** $C_{15}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 1-Chlor-hydrinden mit Phenol oder Phenolaten in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln wie Benzol oder Äther bei Zimmertemperatur, neben geringen Mengen anderer Produkte (COURTOT, *C. r.* **187**, 662). Beim Verseifen des Methyläthers mit Eisessig-Bromwasserstoff (C.). — Öl. F: 92° bis 93°. Kp_{14}: 200°; Kp_6: 190—193°. — Kuppelt mit diazotiertem 4-Nitro-anilin bzw. diazotierter Sulfanilsäure.

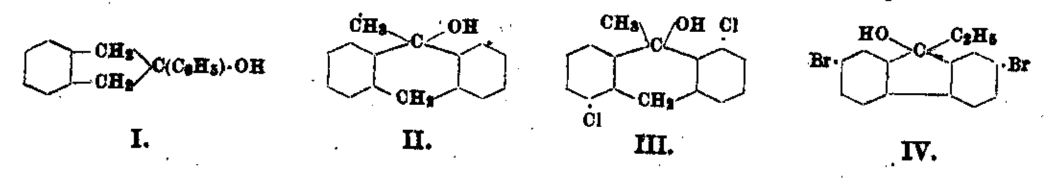
CH_2 CH CH_2 $C_6H_4\cdot OH$

1-[4-Methoxy-phenyl]-hydrinden $C_{16}H_{16}O = C_9H_9\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 1-Chlor-hydrinden auf 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther (COURTOT, *C. r.* **187**, 662). Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 1-[4 Oxy phenyl]-hydrinden (C.). — Prismen. F: 40°. Kp_9: 187—188°; Kp_{19}: 201—202°.

14. ***2-Oxy-2-phenyl-hydrinden*** $C_{15}H_{14}O$, Formel I. *B.* Durch Einw. von Hydrindon-(2) auf Phenylmagnesiumbromid in Äther (v. BRAUN, MANZ, *B.* **62**, 1063). — Wurde nicht rein erhalten. Dickes gelbliches Öl, das bei längerem Aufbewahren teilweise krystallisiert. $Kp_{0,5}$: 160—165°. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure 2-Phenyl-inden.

15. ***9-Oxy-9-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 9-Methyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{15}H_{14}O$, Formel II.

1.5-Dichlor-9-oxy-9-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 1.5-Dichlor-9-methyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{15}H_{12}OCl_2$, Formel III. *B.* Durch Einw. von 1.5-Dichlor-anthron-(9) auf Methylmagnesiumjodid in Äther bei —10° bis —15° (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2869). — Krystalle (aus Methanol). F: 115—116°. — Liefert beim Behandeln mit etwas Schwefelsäure oder Salzsäure in Eisessig 1.5-Dichlor-9-methyl-anthracen.



16. ***9-Oxy-9-äthyl-fluoren, 9-Äthyl-fluorenol*** $C_{15}H_{14}O = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C(C_2H_5)\cdot OH$.

2.7-Dibrom-9-oxy-9-äthyl-fluoren, 2.7-Dibrom-9-äthyl-fluorenol $C_{15}H_{12}OBr_2$, Formel IV auf S. 664. *B.* Aus 2.7-Dibrom-fluorenon und Äthylmagnesiumbromid in Äther (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **55**, 2038). — Prismen (aus Benzol). F: 133—134°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure 9-Chlor-2.7-dibrom-9-äthyl-fluoren.

17. ***9-[β-Oxy-äthyl]-fluoren, β-[Fluorenyl-(9)]-äthylalkohol*** $C_{15}H_{14}O = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Als Hauptprodukt bei der Reduktion von Fluorenyl-(9)-essigsäureäthylester mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, ANTON, *B.* **62**, 148). — Dickes Öl. Krystallisiert auch bei längerem Aufbewahren unter Abkühlung nicht. Kp_{12}: 190—195°. — Die Hydroxylgruppe läßt sich schwer durch Brom ersetzen.

4. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{16}O$.

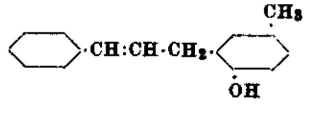
1. ***3-Oxy-1.4-diphenyl-buten-(1), 1.4-Diphenyl-buten-(1)-ol-(3), Benzylstyrylcarbinol*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$.

4-Chlor-3-oxy-1-phenyl-4-[4-nitro-phenyl]-buten-(1), [α-Chlor-4-nitro-benzyl]-styryl-carbinol $C_{16}H_{14}O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Gemisch der cis- und trans-Form. — *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von cis- oder trans-α-[4-Nitro-phenyl]-α'-styryl-äthylenoxyd (KLEUCKER, *B.* **55**, 1647). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt unscharf bei 105—110° unter Chlorwasserstoff-Entwicklung und Bildung eines roten Harzes. — Gibt beim Behandeln mit Kaliumcarbonat in Methanol ein Gemisch von cis- und trans-α-[4-Nitro-phenyl]-α'-styryl-äthylenoxyd. Beim Aufkochen in wenig Eisessig entsteht [4-Nitro-benzyl]-styryl-keton(?).

2. ***2-Methyl-3-phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-propen-(1), 4-Oxy-β-methyl-β-benzyl-styrol*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Methyl-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) $C_{17}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-benzyl-[4-methoxy-benzyl]-carbinol bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder besser beim Erhitzen mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure (LE BRAZIDEC, *Bl.* [4] 31, 264). — Flüssigkeit von schwachem Geruch und leicht anisartigem Geschmack. Kp_{12}: 206°. D^0: 1,0551. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung Anissäure. Addiert Brom unter Bildung eines flüssigen Dibromids.

3. ***1-Phenyl-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propen-(1), 4-Methyl-2-cinnamyl-phenol, 2-Cinnamyl-p-kresol*** $C_{16}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Cinnamylbromid auf p-Kresolnatrium in Benzol (CLAISEN, *Z. ang. Ch.* **36**, 478; *A.* **442**, 236). — Viscoses Öl. Kp_{12}: 218° bis 219°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 124,5—125°.



4. ***3-Oxy-3-phenyl-1-p-tolyl-propen-(1), 1-Phenyl-3-p-tolyl-propen-(2)-ol-(1), α-Phenyl-γ-p-tolyl-allylalkohol*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

Acetat $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ s. unten.

5. ***3-Oxy-1-phenyl-3-p-tolyl-propen-(1), 1-Phenyl-3-p-tolyl-propen-(1)-ol-(3), γ-Phenyl-α-p-tolyl-allylalkohol*** $C_{16}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von p-Tolylmagnesiumbromid mit Zimtaldehyd in Äther in Gegenwart von etwas Jod (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 916). — Nadeln (aus Petroläther). F: 78° bis 79°. — Lagert sich beim Kochen mit 20%iger Kalilauge in p-Tolyl-β-phenäthyl-keton um. Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht ein Gemisch von [γ-Phenyl-α-p-tolyl-allyl]-acetat und [α-Phenyl-γ-p-tolyl-allyl]-acetat.

3-Acetoxy-3-phenyl-1-p-tolyl-propen-(1), [α-Phenyl-γ-p-tolyl-allyl]-acetat $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ und **3-Acetoxy-1-phenyl-3-p-tolyl-propen-(1), [γ-Phenyl-α-p-tolyl-allyl]-acetat** $C_{18}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Gleichgewichtsgemisch der beiden Verbindungen. *B.* Beim Kochen von γ-Phenyl-α-p-tolyl-allylalkohol mit Acetanhydrid (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 908, 916). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 210—211°. — Bei der Ozonspaltung entstehen p-Toluylaldehyd, p-Toluylsäure und Mandelsäure neben geringen Mengen Benzoesäure und wahrscheinlich 4-Methylmandelsäure. Liefert beim Kochen mit 20%iger alkoholischer Kalilauge Phenyl-[β-p-tolyl-äthyl]-keton und p-Tolyl-β-phenäthyl-keton.

6. ***4-Oxy-4.4-diphenyl-buten-(1), 1.1-Diphenyl-buten-(3)-ol-(1), Allyl-diphenyl-carbinol*** $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (H 700; E I 337). *B.* Aus Benzophenon und Allylmagnesiumbromid in Äther (GILMAN, MCGLUMPHY, *Bl.* [4] **43**, 1326). — Kp_6: 165—170°.

7. ***3-Oxy-2-methyl-1.1-diphenyl-propen-(1), 2-Methyl-1.1-diphenyl-propen-(1)-ol-(3), β-Methyl-γ.γ-diphenyl-allylalkohol, β-Methyl-γ-phenyl-zimtalkohol*** $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2C:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 2-Brom-1.1-diphenyl-propen-(1) durch Einw. von Magnesium und Paraformaldehyd in Äther (ZIEGLER, TIEMANN, *B.* **55**, 3407, 3413). — Prismen (aus Benzin). F: 68—69°; Kp_{11}: 184° (Z., T.). Schwer löslich in Petroläther, ziemlich leicht in Benzin, leicht in den meisten übrigen Lösungsmitteln (Z., T.). — Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure und Eisessig unter Kühlung entsteht 2-Methyl-1-phenyl-inden (Z., T., *B.* **55**, 3414). Bei der Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig wird 3-Brom-2-methyl-1.1-diphenyl-propen-(1) gebildet (Z., BÄHR, *B.* **62**, 1697).

8. ***3-Phenyl-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propen-(1), 2-[α-Phenyl-allyl]-p-kresol*** $C_{16}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Umlagerung von p-Tolyl-cinnamyl-äther durch Kochen mit Diäthylanilin (CLAISEN, TIETZE, *B.* **58**, 281). — Dickflüssiges Öl. Erstarrt in einer Kältemischung nicht. $Kp_{13,5}$: 191°. — Phenylurethan $C_{23}H_{21}O_2N$. F: 113,5—114,5°.

CH_3 / $\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH:CH_2$ / OH

9. ***β-Oxy-α.α-di-p-tolyl-äthylen, β.β-Di-p-tolyl-vinylalkohol*** $C_{16}H_{16}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C:CH\cdot OH$ ist desmotrop mit Di-p-tolyl-acetaldehyd $(CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CHO$, Syst. Nr. 653.

β-Äthoxy-α.α-di-p-tolyl-äthylen, Äthyl-[β.β-di-p-tolyl-vinyl]-äther $C_{18}H_{20}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C:CH\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 700). *B.* Aus Äthoxyessigsäureäthylester und p-Tolylmagnesiumbromid in Äther, neben anderen Produkten (DANILOW, VENUS-DANILOWA, *B.* **59**, 1036; Ж. **57**, 433). — Kp_{12}: 199°; Kp_{18}: 207°; Kp_{20}: 209°. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Chlorwasserstoff Di-p-tolyl-acetaldehyd.

10. ***2-Oxy-2-m-tolyl-hydrinden*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Hydrindon-(2) durch Einw. von m-Tolylmagnesiumbromid in Äther (v. BRAUN, MANZ, *B.* **62**, 1065). — Dickes Öl. $Kp_{0,5}$: 165—170°. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure 2-m-Tolyl-inden.

11. ***2-Oxy-2-p-tolyl-hydrinden*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Hydrindon-(2) durch Einw. von p-Tolylmagnesiumbromid in Äther (v. BRAUN, MANZ, *B.* **62**, 1064). — Wurde nicht rein erhalten. Krystalle. $Kp_{0,2}$: 155—160°. — Scheint bei der Destillation Wasser abzuspalten. Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure 2-p-Tolyl-inden.

12. ***9-Oxy-9-äthyl-9.10-dihydro-anthracen, 9-Äthyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{16}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol Anthron und 3 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther in der Kälte (KROLLPFEIFFER, BRANSCHEID, *B.* **56**, 1618; K., *A.* **430**, 225; SIEGLITZ, MARX, *B.* **56**, 1620). — Krystalle (aus Benzol, Methanol oder Petroläther + Benzol). F: 88—89° (S., M.), 87° (K., B.). Dichte und Brechungsindices von Lösungen in Chinolin bei 16,2° und 16,8°: K., *A.* **430**, 226. — Geht im Vakuum über Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur in 9-Äthyl-anthracen über (K., B.).

HO, C, C_2H_5, CH_2

1.5-Dichlor-9-oxy-9-äthyl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9-äthyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{16}H_{14}OCl_2$, Formel I. *B.* Durch Einw. von 4 Mol Äthylmagnesiumbromid auf 1.5-Dichlor-anthron-(9) (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2870). — Krystallpulver (aus Methanol). F: 120°. — Liefert in Eisessig bei Zusatz von wenig Schwefelsäure oder Salzsäure 1.5-Dichlor-9-äthyl-anthracen.

I. OH, C_2H_5, Cl, C, CH_2, Cl II. H, OH, CH_3, C, CH_2, CH_3 III. HO, C, $CH_2\cdot C_2H_5$, Br, Br

13. ***9-Oxy-1.4-dimethyl-9.10-dihydro-anthracen, 1.4-Dimethyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{16}H_{16}O$, Formel II. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-anthrachinon durch Reduktion mit Zinkstaub in wäßrig-ammoniakalischer Lösung auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (v. BRAUN, BAYER, *B.* **59**, 918). — Krystalle (aus Benzol + Gasolin).

F: 134—136°. Unlöslich in Alkalien. — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder besser beim Behandeln mit heißem Alkohol, in geringem Maße auch schon beim Umkrystallisieren aus Benzol, in 1.4-Dimethyl-anthracen über.

14. ***9-Oxy-9-propyl-fluoren, 9-Propyl-fluorenol*** $C_{16}H_{16}O$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot OH$.

2.7-Dibrom-9-oxy-9-propyl-fluoren, 2.7-Dibrom-9-propyl-fluorenol $C_{16}H_{14}OBr_2$. Formel III auf S. 666. *B.* In geringer Menge aus 2.7-Dibrom-fluorenon und Propylmagnesiumbromid in Äther, neben anderen Produkten (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **55**, 2039). — Tafeln (aus Methanol). F: 150—151°.

15. ***9-Oxy-9-isopropyl-fluoren, 9-Isopropyl-fluorenol*** $C_{16}H_{16}O$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Fluorenon und Isopropylmagnesiumchlorid in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 214). — Krystalle (aus Ligroin). F: 124°. — Die bei —20° mit Chlorwasserstoff gesättigte ätherische Lösung liefert beim Kochen mit Pyridin 9-Isopropyliden-fluoren.

16. ***9-[α-Oxy-isopropyl]-fluoren, Dimethyl-fluorenyl-(9)-carbinol*** $C_{16}H_{16}O$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (E I 338). *B.* Zur Bildung aus Fluorenyl-(9)-magnesiumbromid und Aceton nach COURTOT (*A. ch.* [9] **4**, 161) vgl. MAITLAND, TUCKER, *Soc.* **1929**, 2562. Durch Erhitzen von Fluorenyl-(9)-magnesiumbromid mit Diacetonalkohol in Xylol auf 137°, neben anderen Produkten (M., T., *Soc.* **1929**, 2565). — Krystalle (aus Ligroin oder Alkohol). F: 99—101°. — Reizt in geringem Maße zum Niesen und ruft auf der Haut Blasen hervor.

5. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{18}O$.

1. ***2-Methyl-3-phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-buten-(1)*** $C_{17}H_{18}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Methyl-3-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1) $C_{18}H_{20}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (E I 338). Zur Bildung aus tert.-Butyl-phenyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol nach RAMART-LUCAS (*A. ch.* [8] **30**, 396) vgl. RAMART, *C. r.* **179**, 634, 852.

2. ***10-Oxy-1.9-trimethylen-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen, 4.10-Trimethylen-5.6.7.8-tetrahydro-anthranol-(9), 10-Oxy-5.6.7.8. Bz 1. Bz 2-hexahydro-peribenzanthren*** $C_{17}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrierung von Benzanthron bei Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck bei etwa 200°, neben 1.9-Trimethylen-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2684; vgl. a. CASSELLA & Co., D.R.P. 473456; *Frdl.* **16**, 1463). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (v. B., B.). Sehr schwer löslich in Petroläther, Benzol, Dekalin und wäßr. Alkalien (v. B., B.). — Greift die Haut an (v. B., B.).

H_2 / H_2C—C—CH_2 / H_2C—CH_2 / H_2C—CH_2 / OH

Acetat $C_{19}H_{20}O_2 = C_{17}H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1,9-Trimethylen-5.6.7.8-tetrahydro-anthranol-(10) und Acetanhydrid (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2684). — F: 123°. Schwer löslich in Alkohol.

6. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{20}O$.

1. ***3-Phenyl-4-[4-oxy-phenyl]-hexen-(3)*** $C_{18}H_{20}O = C_6H_5\cdot C(C_2H_5):C(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

3-Phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(3) $C_{19}H_{22}O = C_6H_5\cdot C(C_2H_5):C(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzen von [4-Methoxy-phenyl]-[α-phenyl-propyl]-keton mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Destillation des erhaltenen Carbinols unter vermindertem Druck (RAMART-LUCAS, ANAGNOSTOPOULOS, *C. r.* **186**, 1629; *Bl.* [4] **43**, 1357). — Kp_{12}: 204°. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: R.-L., A.

2. ***2-Äthyl-1-phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-buten-(1), α.α-Diäthyl-β-phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{18}H_{20}O = (C_2H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Äthyl-1-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1), α.α-Diäthyl-β-phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{19}H_{22}O = (C_2H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzen von ω.ω-Diäthyl-acetophenon mit 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther

und Destillieren des erhaltenen Carbinols (RAMART-LUCAS, ANAGNOSTOPOULOS, *C. r.* **186**, 1629; *Bl.* [4] **43**, 1356). — Kp_{12}: 190°. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: R.-L., A.

3. ***1.3-Diphenyl-cyclohexanol-(5)*** $C_{18}H_{20}O = H_2C{<}{CH(C_6H_5)\cdot CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Natrium und Alkohol (PETROW, *B.* **62**, 644; Ж. **60**, 1444). — Nadeln. F: 127°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure 1.3-Diphenyl-cyclohexanon-(5). — Phenylurethan $C_{25}H_{25}O_2N$. F: 152°.

4. ***Cyclopentyl-diphenyl-carbinol*** $C_{18}H_{20}O = {CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht bei der Einw. von Natrium auf Cyclopentylbromid und Benzophenon in Äther (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3093). — Nadeln (aus Ligroin). F: 122°.

5. ***1-Oxy-2.3; 6.7-bis-tetramethylen-naphthalin, 9-Oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-naphthacen,*** Tetrahydrotetralanthranol $C_{18}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Als Hauptprodukt bei der Hydrierung von 2.3-Tetramethylen-anthrachinon mit 8 Atomen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 180—190° unter Druck (v. BRAUN, BAYER, FIESER, *A.* **459**, 302). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 159°. Löslich in Alkohol und Benzol; schwer löslich in Alkalien. — Wird in alkoh. Lösung an der Luft, besser mit Chromtrioxyd in Eisessig zu 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-naphthacenchinon-(9.10) oxydiert.

[Formel: OH; H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CH_2, CH_2, CH_2, CH_2]

7. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{22}O$.

1. ***Cyclohexyl-diphenyl-carbinol*** $C_{19}H_{22}O = C_6H_{11}\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$ (H 701; E I 338). *B.* Durch Einw. von Cyclohexylphenylketon auf Phenylmagnesiumbromid in Äther (RHEINBOLDT, ROLEFF, *B.* **57**, 1924) oder von Benzophenon auf Cyclohexylmagnesiumchlorid in Äther (RH., RO., *J. pr.* [2] **109**, 187). Zur Bildung aus Hexahydrobenzoesäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther nach SCHMIDLIN (*B.* **41** [1908], 449) vgl. ZIEGLER, SCHNELL, *A.* **437**, 250. — F: 70° (RH., RO.). — Einw. von Äthylmagnesiumbromid in siedendem Äther: RH., RO., *B.* **57**, 1925.

Methyläther $C_{20}H_{24}O = C_6H_{11}\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexyl-diphenyl-carbinol beim Behandeln mit Methanol in Gegenwart von Schwefelsäure (ZIEGLER, SCHNELL, *A.* **437**, 250). — Prismen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 69—70°.

2. ***9-Oxy-9-isoamyl-9.10-dihydro-anthracen, 9-Isoamyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{19}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel (H 702). *B.* Zur Bildung durch Kochen von Anthrachinon mit Zinkstaub und Natronlauge und spätere Zugabe von Isoamylbromid (LIEBERMANN, *A.* **212** [1882], 100) vgl. KROLLPFEIFFER, BRANSCHEID, *B.* **56**, 1617. Aus Anthron durch Umsetzung mit Isoamylmagnesiumbromid in Äther (K., B.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 94—95°.

[Formel: $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2$, C, OH, CH_2]

8. α-Cyclohexyl-β.β-diphenyl-äthylalkohol, Cyclohexyl-benzhydryl-carbinol

$C_{20}H_{24}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(C_6H_{11})\cdot OH$. *B.* Aus Diphenylacetaldehyd und Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **41**, 1181). — Tafeln (aus Alkohol). F: 94—95°. Leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol. — Liefert mit Chromsäure in essigsaurer Lösung Cyclohexyl-benzhydryl-keton.

9. 1.1-Diphenyl-undecen-(10)-ol-(1)

$C_{23}H_{30}O = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Decen-(9)-carbonsäure-(1)-äthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (LÉVY, WELLISCH, *Bl.* [4] **45**, 935). — Kp_{15}: 230°. D_{17}^{17}: 0,949; n_D^{17}: 1,556.

10. 4-Isopropyl-2-benzyl-1-β-phenäthyl-cyclohexanol-(3), 2.7-Dibenzyl-isomenthol

$C_{24}H_{32}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC{<}{CH_2 \text{——} CH_2 \atop CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(OH)}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$.
Inaktive Form. Zur Konstitution vgl. EARL, READ, *Soc.* **1926**, 2073. — *B.* Bei der Reduktion von 7-Benzyl-2-benzyliden-dl-isomenthon mit Natrium und Alkohol (R., SMITH, HUGHESDON, *Soc.* **125**, 136). — Blaßgelbe sehr viscose Flüssigkeit. Kp_{23}: 282—287° (R., S., H.).

10. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O$.

1. ***Phenyl-[4-oxy-phenyl]-acetylen, 4-Oxy-tolan*** $C_{14}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C:C \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4-Methoxy-tolan $C_{15}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C:C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2-Dibrom-1-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthan mit Kaliumcarbonat-Lösung (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **37**, 1416). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 89—90°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, sehr schwer in Petroläther. — Liefert mit Brom in Chloroform α.α'-Dibrom-4-methoxy-stilben.

2. ***1-Oxy-anthracen, α-Anthrol, Anthrol-(1)*** $C_{14}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (H 702; E I 339). Zur Darstellung durch Verschmelzen von Anthracen-sulfonsäure-(1) mit Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd vgl. v. BRAUN, *A.* **451**, 36; FERRERO, CONZETTI, *Helv.* **11**, 1156. — Krystalle (aus Benzol). F: 158°; Kp_{12}: ca. 224° (v. BR.). Absorptionsspektrum in Natronlauge: MOIR, *Soc.* **1927**, 1810. — Bei der Destillation sowie beim Erhitzen in Stickstoff-Atmosphäre unter Druck entsteht ein dunkel gefärbtes, hochmolekulares amorphes Produkt, das sich von 250° ab zersetzt (v. BR., BAYER, *A.* **472**, 99). Die Hydrierung von α-Anthrol bei Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck in der Hitze liefert je nach der angewandten Menge Wasserstoff verschiedene Produkte. So erhält man bei der Aufnahme von ungefähr 2 Atomen Wasserstoff unterhalb 200° vorwiegend 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen und 9.10-Dihydroanthrol-(1) (v. BR., *A.* **451**, 37); bei der Aufnahme von 5 Atomen Wasserstoff bei 200—220° entsteht als Hauptprodukt 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen neben 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydroanthracen und 1-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen; bei der erschöpfenden Hydrierung bildet sich fast ausschließlich 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen (v. BR., B., *A.* **472**, 104); als Nebenprodukt tritt dabei stets das oben genannte hochmolekulare Kondensationsprodukt auf (v. BR., B., *A.* **472**, 99). Zur Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit Isatinderivaten vgl. noch BAYER & Co., D. R. P. 414537; *C.* **1925** II, 1631; *Frdl.* **15**, 628.

[β-Oxy-äthyl]-anthryl-(1)-äther, Äthylenglykol-mono-α-anthryläther $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_9 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 1-Oxy-anthracen in Natronlauge mit Glykolchlorhydrin (I. G. Farbenind., D. R. P. 443340; *C.* **1928** I, 3113; *Frdl.* **15**, 1808). — Graubraune Krystalle (aus Alkohol). F: 117—118°. — Überführung in einen wasserlöslichen Schwefelsäureester: I. G. Farbenind.

3. ***2-Oxy-anthracen, β-Anthrol, Anthrol-(2)*** $C_{14}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (H 702; E I 339). *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-anthrachinon mit Aluminium oder besser amalgamiertem Aluminium und Ammoniak in Gegenwart von Alkohol (PERKIN, WHATHAM, *Soc.* **121**, 298; HALL, P., *Soc.* **123**, 2035). — Zur Darstellung durch Verschmelzen von Anthracen-sulfonsäure-(2) mit Kaliumhydroxyd (H 702) oder Natriumhydroxyd vgl. FERRERO, CONZETTI, *Helv.* **11**, 1157; vgl. a. v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 105. — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 255° (v. B., B., *A.* **472**, 105). Absorptionsspektrum in Natronlauge: MOIR, *Soc.* **1927**, 1810. — Bei der Hydrierung in Dekalin in Gegenwart von Nickel bei etwas über 200° unter Druck mit 2 Atomen Wasserstoff erhält man 2-Oxy-9.10-dihydro-anthracen neben 2-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen und 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (v. B., B., *A.* **472**, 105). Über die Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff vgl. v. B., B., *A.* **472**, 109.

Äthyläther $C_{16}H_{14}O = C_{14}H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 703; E I 339). *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-anthrachinon, 50%igem Alkohol und konz. Ammoniak mit Aluminium, neben anderen Produkten (PERKIN, WHATHAM, *Soc.* **121**, 298). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144,5—146°.

Acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 703). F: 195° (PERKIN, WHATHAM, *Soc.* **121**, 298).

2-Mercapto-anthracen $C_{14}H_{10}S = C_{14}H_9 \cdot SH$ (H 703). Liefert beim Erwärmen mit Chloressigsäure in verd. Natronlauge S-Anthryl-(2)-thioglykolsäure (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 494597; *Frdl.* **16**, 1198). Bei der Einw. von Oxalylchlorid entsteht 4.5-Dioxo-4.5-dihydro-[anthraceno-2'.1':2.3-thiophen] (s. nebenstehende Formel) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 461503; *Frdl.* **16**, 1333).

[Anthryl-(2)-mercapto]-essigsäure, S-[Anthryl-(2)]-thioglykolsäure, Anthracen-thioglykolsäure-(2) $C_{16}H_{12}O_2S = C_{14}H_9 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man gibt zu 2-Mercapto-anthracen in verd. Natronlauge eine mit Soda neutralisierte Lösung von Chloressigsäure

und erwärmt auf 70—80° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 494597; *Frdl.* **16**, 1198). Durch Reduktion von S-[Anthrachinonyl-(2)]-thioglykolsäure mit Zink in ammoniakalischer Lösung auf dem Wasserbad (Ges. f. chem. Ind. Basel). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 10°. — Das beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid entstehende, nicht näher beschriebene Chlorid liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Chlorbenzol 4-Oxo-4.5-dihydro-[anthraceno-2′.1′:2.3-thiophen] (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2391).

4. ***9 - Oxy - anthracen, Anthranol*** $C_{14}H_{10}O$, Formel I, ist desmotrop mit 9-Oxo-9.10-dihydro-anthracen, Anthron, Formel II, Syst. Nr. 654.

9-Methoxy-anthracen, Methyl-anthranyl-äther $C_{15}H_{12}O = C_{14}H_9\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthron durch Behandeln mit Dimethylsulfat in Natronlauge (K. H. MEYER, SCHLÖSSER, *A.* **420**, 128) oder besser beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäuremethylester in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2002). — Blätter (aus Benzin), Krystalle (aus Alkohol). F: 97—98° (B., C., M.), 94—95° (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 225), 94° (M., SCH.). $D_4^{99,3}$: 1,0941 (K., *A.* **430**, 228). $n_\alpha^{99,3}$: 1,6645; $n_D^{99,3}$: 1,6786; $n_\beta^{99,3}$: 1,7228 (K.). Die alkoh. Lösung fluoresciert blau (M., SCH.). Dichte und Brechungsindices einiger Lösungen in Chinolin: K. Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: B., C., ELLISON, *Soc.* **1928**, 890.

Geschwindigkeit der Hydrolyse zu Anthron beim Erhitzen mit 2n-Salzsäure, mit konz. Salzsäure, mit Eisessig + konz. Salzsäure: KROLLPFEIFFER, *A.* **462**, 50, 63; vgl. K., *B.* **56**, 2360; mit Eisessig und wenig Schwefelsäure: BARNETT, COOK, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2003. Kurzes Kochen mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung bewirkt Oxydation zu Dianthron (B., C., MA., *Soc.* **123**, 2003). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Benzol 10-Chlor-9-methoxy-anthracen (K. H. MEYER, SCHLÖSSER, *A.* **420**, 129). Reagiert mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Bildung von 10-Brom-9-methoxy-anthracen (MEY., SCH.). Die Nitrierung mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig ergibt 10-Nitroanthron-(9) und Dianthron (B., C., MA., *Soc.* **123**, 2003); 10-Nitro-anthron-(9) entsteht auch bei Einw. von überschüssigem Stickstoffdioxyd in Chloroform unter Kühlung (B., *Soc.* **127**, 2044). Beim Behandeln mit wasserfreier Blausäure in Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Einleiten von Chlorwasserstoff anfangs unter Eiskühlung, dann bei 35—40° entsteht 10-Methoxy-anthracen-aldehyd-(9) (KROLLPFEIFFER, *A.* **462**, 63). Liefert bei der Einw. von Acetonitril und Aluminiumchlorid in Benzol unter Einleiten von Chlorwasserstoff bei 0—35° gelbrote Krystalle, beim anschließenden Zersetzen mit Eis und konz. Salzsäure das Hydrochlorid des Methyl-[10-methoxy-anthranyl-(9)]-ketimids; reagiert analog mit Benzonitril (K., *B.* **56**, 2362; *A.* **462**, 49, 62). Beim Behandeln mit Brom in Pyridin unter Kühlung erhält man N-[10-Methoxy-anthranyl-(9)]-pyridiniumbromid (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2004).

9-Äthoxy-anthracen, Äthyl-anthranyl-äther $C_{16}H_{14}O = C_{14}H_9\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 703). *B.* Neben Dianthron bei der Einw. von absolutem Alkohol auf Anthracen-dibromid-(9.10) bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt auf dem Wasserbad (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* **44**, 222). Aus Anthron durch Erwärmen mit Diäthylsulfat in Natronlauge (K. H. MEYER, SCHLÖSSER, *A.* **420**, 131) oder besser beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäureäthylester und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (B., C., MA., *Soc.* **123**, 2002). Zur Bildung beim Kochen von Anthron mit Äthyljodid und Kalilauge nach GOLDMANN (*B.* **21**, 1178, 2506) vgl. MEY., SCH., *A.* **420**, 126, 132. — Krystalle (aus Methanol oder Alkohol oder wäßr. Aceton); Tafeln (aus Petroläther). F: 73° (MEY., SCH., *A.* **420**, 132), 71—73° (B., C., MA., *R.* **44**, 223).

Wird bei kurzem Erwärmen mit Eisessig und wenig Schwefelsäure auf dem Wasserbad zu Anthron hydrolysiert (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2003). Bei kurzem Kochen mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung entsteht Dianthron (B., C., MA., *Soc.* **123**, 2003). Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff ein unbeständiges Produkt, das leicht Brom und Bromwasserstoff abspaltet und in Anthrachinon übergeht (MEYER, SCHLÖSSER, *A.* **420**, 132). Die Nitrierung mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig ergibt 10-Nitro-anthron-(9) neben Dianthron (B., C., MA., *Soc.* **123**, 2003). Mit Isoamylnitrit und konz. Salzsäure in Eisessig entsteht Anthrachinon-monoxim (MEY., SCH.). Beim Behandeln mit Brom in Pyridin unter Kühlung erhält man N-[10-Äthoxy-anthranyl-(9)]-pyridiniumbromid (B., C., MA., *Soc.* **123**, 2004).

Dianthranyläther $C_{28}H_{18}O = (C_{14}H_9)_2O$. *B.* Neben anderen Produkten beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 9.10-Dibrom-anthracen und ca. 4 Mol Natriumisoamylat in Isoamylalkohol bei Siedetemperatur (COOKE, HEILBRON, WALKER, *Soc.* **127**, 2253). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und heißer Natronlauge Anthracen und Anthron.

9-Acetoxy-anthracen, Anthranylacetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 703; E I 339). *B.* Durch Erhitzen von Anthron mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad

im Kohlendioxyd-Strom (Barnett, Matthews, *Soc.* **123**, 389; B., Cook, *Soc.* **123**, 2640 Anm.). — F: 136° (B., C.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: B., C., Ellison, *Soc.* **1928**, 890. — Liefert in Eisessig bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) unter Kühlung 10-Nitro-anthron-(9) (B., C., *Soc.* **123**, 2640).

1-Chlor-9-acetoxy-anthracen $C_{16}H_{11}O_2Cl = C_{14}H_8Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Chlor-anthron-(9) mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbad (Matthews, *Soc.* **1926**, 241). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 110—112°. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau.

2-Chlor-9-acetoxy-anthracen $C_{16}H_{11}O_2Cl = C_{14}H_8Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Chlor-anthron-(9) mit Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbad (Barnett, Wiltshire, *Soc.* **1928**, 1824). — Krystalle (aus Alkohol). F: 143°.

3-Chlor-9-acetoxy-anthracen $C_{16}H_{11}O_2Cl = C_{14}H_8Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Chlor-anthron-(9) mit Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbad (Barnett, Wiltshire, *Soc.* **1928**, 1824). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146°.

4-Chlor-9-acetoxy-anthracen $C_{16}H_{11}O_2Cl = C_{14}H_8Cl\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Chlor-anthron-(9) mit Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbad (Matthews, *Soc.* **1926**, 241). — Nadeln. F: 124—126°. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau.

10-Chlor-9-methoxy-anthracen $C_{15}H_{11}OCl = C_{14}H_8Cl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Methoxy-anthracen durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Benzol (K. H. Meyer, Schlösser, *A.* **420**, 129). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). F: 154°. Die Lösung in Ligroin fluoresciert sehr schwach.

1.4-Dichlor-9-acetoxy-anthracen $C_{16}H_{10}O_2Cl_2 = C_{14}H_7Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1.4-Dichlor-anthron-(9) mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (Barnett, Wiltshire, *B.* **62**, 1971). — Hellgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 174°.

1.5-Dichlor-9-methoxy-anthracen $C_{15}H_{10}OCl_2 = C_{14}H_7Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Dichlor-anthron-(9) mit Methyljodid und Kalilauge im Rohr auf 100°, neben anderen Produkten (Barnett, Cook, *B.* **61**, 317) oder besser mit p-Toluolsulfonsäuremethylester und alkoh. Natronlauge (B., C., Matthews, *B.* **58**, 979). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Methanol). F: 104° (B., C., M.), 105° (B., C.). — Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung 1.5-Dichlor-10-brom-anthron-(9) (B., C., M.). Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure in Eisessig auf 50° entsteht 1.5-Dichlor-10-nitro-anthron-(9) (B., C., M.). Mehrstündiges Kochen mit Eisessig und wenig Schwefelsäure oder Salzsäure ergibt 1.5-Dichlor-anthron-(9) (B., C., M.).

1.5-Dichlor-9-äthoxy-anthracen $C_{16}H_{12}OCl_2 = C_{14}H_7Cl_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Dichlor-anthron-(9) mit p-Toluolsulfonsäureäthylester und alkoh. Natronlauge (Barnett, Cook, Matthews, *B.* **58**, 979). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 103°. — Mehrstündiges Kochen mit Eisessig und wenig Schwefelsäure oder Salzsäure ergibt 1.5-Dichlor-anthron-(9).

1.5-Dichlor-9-propyloxy-anthracen $C_{17}H_{14}OCl_2 = C_{14}H_7Cl_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 1.5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) mit Propylalkohol (Barnett, Cook, Matthews, *R.* **44**, 737). — Krystalle (aus Methyläthylketon + verd. Alkohol). F: 48°.

1.5-Dichlor-9-butyloxy-anthracen $C_{18}H_{16}OCl_2 = C_{14}H_7Cl_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 1.5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) mit Butylalkohol (Barnett, Cook, Matthews, *R.* **44**, 738). — Gelbe Nadeln (aus Methyläthylketon + verd. Alkohol). F: 75°.

1.5-Dichlor-9-isoamyloxy-anthracen $C_{19}H_{18}OCl_2 = C_{14}H_7Cl_2\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Kochen von 1.5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) mit Isoamylalkohol (Barnett, Cook, Matthews, *R.* **44**, 738). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77°.

1.5-Dichlor-9-phenoxy-anthracen $C_{20}H_{12}OCl_2 = C_{14}H_7Cl_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1.5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) mit Phenol in Benzol (Barnett, Cook, Matthews, *R.* **44**, 738). — Grünlichgelbe Nadeln mit $1\,C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). F: 113—114°. — Bleibt beim Kochen mit Eisessig-Salzsäure unverändert. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig 1.5-Dichlor-anthracen.

1.5-Dichlor-9-o-kresoxy-anthracen $C_{21}H_{14}OCl_2 = C_{14}H_7Cl_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) mit o-Kresol in Benzol (Barnett, Cook, Matthews, *R.* **44**, 739). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 114°.

1.5-Dichlor-9-m-kresoxy-anthracen $C_{21}H_{14}OCl_2 = C_{14}H_7Cl_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) mit m-Kresol in Benzol (Barnett, Cook, Matthews, *R.* **44**, 739). — Dunkelgelbes, krystallinisches Pulver (aus verd. Alkohol). F: 166°.

1.5-Dichlor-9-p-kresoxy-anthracen $C_{21}H_{14}OCl_2 = C_{14}H_7Cl_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) mit p-Kresol in Benzol (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* **44**, 739). — Gelbes Krystallpulver (aus Petroläther). F: 124°.

1.5-Dichlor-9-acetoxy-anthracen $C_{16}H_{10}O_2Cl_2 = C_{14}H_7Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthron-(9) und Essigsäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **58**, 979). — Strohgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 178° (B., C., M.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: B., C., ELLISON, *Soc.* **1928**, 890. — Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff 1.5-Dichlor-10-brom-anthron-(9) (B., C., M.). Mit konz. Salpetersäure in Eisessig bei 50—60° entsteht 1.5-Dichlor-10-nitro-anthron-(9) (B., C., M.).

1.8-Dichlor-9-acetoxy-anthracen $C_{16}H_{10}O_2Cl_2 = C_{14}H_7Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1.8-Dichlor-anthron-(9) mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 3069). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 186°.

2.3-Dichlor-9-acetoxy-anthracen $C_{16}H_{10}O_2Cl_2 = C_{14}H_7Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 2.3-Dichlor-anthron-(9) mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, MATTHEWS, WILTSHIRE, *R.* **45**, 563). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 168°.

4.5-Dichlor-9-acetoxy-anthracen $C_{16}H_{10}O_2Cl_2 = C_{14}H_7Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4.5-Dichlor-anthron-(9) mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 3069). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 163°.

10-Brom-9-methoxy-anthracen $C_{15}H_{11}OBr = C_{14}H_8Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Methoxy-anthracen durch Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (K. H. MEYER, SCHLÖSSER, *A.* **420**, 129). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145°. Die Lösungen fluorescieren sehr schwach.

10-Nitro-9-acetoxy-anthracen $C_{16}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 339). *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf eine Lösung von 10-Nitro-anthron-(9) in Pyridin bei Zimmertemperatur (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2003). — F: 182—184°.

9-Methylmercapto-anthracen $C_{15}H_{12}S = C_{14}H_9 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Anthranylmercaptan (Syst. Nr. 654) mit Dimethylsulfat in Natronlauge (FRIEDLÄNDER, SIMON, *B.* **55**, 3976). — Orangegelbe Nadeln (aus Xylol oder Petroläther). F: 157° (PETRI & STARK, D.R.P. 360608; *Frdl.* **14**, 835), 153° (F., SI.).

Dianthranylsulfid $C_{28}H_{18}S = (C_{14}H_9)_2S$. *B.* Entsteht bisweilen neben anderen Produkten beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 9.10-Dibrom-anthracen und 2 Mol Natriumisoamylat in Isoamylalkohol zunächst bei Zimmertemperatur und dann bei Siedehitze (HEILBRON, HEATON, *Soc.* **123**, 184). — Hellrote Krystalle (aus Xylol). F: 174—176°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (F., SI.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig Anthracen.

9-Rhodan-anthracen, Anthranylrhodanid $C_{15}H_9NS = C_{14}H_9 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Anthranylthioschwefelsäure bei Einw. von Kaliumcyanid in Wasser (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2890). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 181°.

Anthranylmercaptoessigsäure, S-Anthranyl-thioglykolsäure, Anthracen-thioglykolsäure-(9) $C_{16}H_{12}O_2S = C_{14}H_9 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer alkal. Lösung von chloressigsaurem Natrium mit einer Lösung der Natriumverbindung des Anthranylmercaptans (Syst. Nr. 654) in warmem Wasser (FRIEDLÄNDER, SIMON, *B.* **55**, 3977). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 164°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer niedrig siedendem Petroläther, sehr schwer in siedendem Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe unter Zersetzung. — Liefert mit Chlorsulfonsäure in kaltem Nitrobenzol oder Tetrachlorkohlenstoff oder beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Benzol eine Verbindung $C_{16}H_{10}OS$ der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 2469). — Die Alkalisalze und das Ammoniumsalz krystallisieren aus Wasser in Blättchen.

Methylester $C_{17}H_{14}O_2S = C_{14}H_9 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von S-Anthranyl-thioglykolsäure in Methanol oder beim Kochen ihres Chlorids mit Methanol (FRIEDLÄNDER, SIMON, *B.* **55**, 3977, 3978). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 67°.

Chlorid $C_{16}H_{11}OClS = C_{14}H_9 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus S-Anthranyl-thioglykolsäure beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in niedrig siedendem Petroläther oder, neben anderen Produkten, bei gelindem Erwärmen mit Thionylchlorid (FRIEDLÄNDER, SIMON, *B.* **55**, 3978). — Gelbe Nadeln. — Verhältnismäßig beständig, wird beim Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt. Liefert mit Aluminiumchlorid in Petroläther bei 30—40° die Verbindung $C_{16}H_{10}OS$ (s. obenstehende Formel).

Amid $C_{16}H_{13}ONS = C_{14}H_9 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln der äther. Lösung des Chlorids mit konz. Ammoniak (FRIEDLÄNDER, SIMON, *B.* **55**, 3978). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Methanol). Sintert bei 197° ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, löslich in heißem Benzol, leicht löslich in heißem verdünntem Alkohol.

p-Tolyl-anthranyl-disulfid $C_{21}H_{16}S_2 = C_{14}H_9 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben p-Toluolsulfinsäure (Syst. Nr. 1510) bei der Einw. von Anthranylmercaptan (Syst. Nr. 654) auf Di-p-tolyldisulfoxyd $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. Nr. 1521) in Alkohol (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181). — Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 98—99°.

Benzyl-anthranyl-disulfid $C_{21}H_{16}S_2 = C_{14}H_9 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von benzylthioschwefelsaurem Natrium auf die Natriumverbindung des Anthranylmercaptans (Syst. Nr. 654) in Wasser bei Zimmertemperatur (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2889). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 128°.

Dianthranyldisulfid $C_{28}H_{18}S_2 = (C_{14}H_9 \cdot S-)_2$. *B.* Aus 9.10-Dibrom-anthracen neben anderen Produkten beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die 4 Mol Natriumisoamylat enthaltende Lösung in Isoamylalkohol zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei Siedehitze; besser beim Kochen mit Natriumdisulfid in Butylalkohol oder Isoamylalkohol (COOKE, HEILBRON, WALKER, *Soc.* **127**, 2252, 2254). Aus Dianthranyltetrasulfid beim Kochen mit alkoh. Natronlauge (C., H., W., *Soc.* **127**, 2255). Aus Anthranylthioschwefelsäure beim Erwärmen mit Salzsäure oder mit Natronlauge (FRIEDLÄNDER, SIMON, *B.* **55**, 3974) oder (neben anderen Produkten) beim Behandeln mit der Natriumverbindung des 2.5-Dichlor-phenylmercaptans bzw. des 2-Nitro-phenylmercaptans in Wasser bei Zimmertemperatur (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2889). Durch Oxydation von Anthranylmercaptan in alkal. Lösung durch den Sauerstoff der Luft oder mit Kaliumferricyanid (FR., SI., *B.* **55**, 3971, 3976). Neben anderen Produkten bei der Einw. von benzylthioschwefelsaurem Natrium auf Anthranylmercaptannatrium in Wasser bei Zimmertemperatur (FOO., SM.). — Orangerote Prismen (aus Benzol), orangegelbe Krystalle (aus Xylol). F: 223° (FRIEDLÄNDER, SIMON; COOKE, HEILBRON, WALKER). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (FR., SI.). Die gelben Lösungen in Xylol oder anderen indifferenten höher siedenden Lösungsmitteln färben sich beim Erhitzen tief orangerot und nehmen beim Erkalten wieder die ursprüngliche Farbe an (FR., SI.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgelber Farbe, beim Erwärmen färbt sich die Lösung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd schwarzbraun (FR., SI.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (C., H., W., *Soc.* **127**, 2252) oder mit siedender wäßriger Natriumsulfid-Lösung (FR., SI., *B.* **55**, 3977) Anthranylmercaptan.

Dianthranyltetrasulfid $C_{28}H_{18}S_4 = (C_{14}H_9 \cdot S \cdot S-)_2$. Zur Konstitution vgl. COOKE, HEILBRON, WALKER, *Soc.* **127**, 2251. — *B.* Neben anderen Produkten aus 9.10-Dibrom-anthracen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die 2 Mol Natriumisoamylat enthaltende Lösung in Isoamylalkohol zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei Siedehitze (HEILBRON, HEATON, *Soc.* **123**, 183) oder beim Kochen mit Natriumpolysulfid in Isoamylalkohol (C., H., W., *Soc.* **127**, 2254). — Goldgelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 194° (H., H.), 190° (C., H., W.). Mäßig löslich in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Alkohol und Aceton; unlöslich in wäßr. Alkalien (H., H.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Natronlauge Dianthranyldisulfid; als Zwischenprodukt wurde Anthranylmercaptan (Syst. Nr. 654) isoliert (C., H., W., *Soc.* **127**, 2255).

ms-Anthracendithiochlorid, Anthranyldithiochlorid $C_{14}H_9ClS_2 = C_{14}H_9 \cdot S_2Cl$ (H 704). Die von LIPPMANN, POLLAK (*B.* **34** [1901], 2767) unter dieser Formel beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 212° hat wahrscheinlich nicht diese Konstitution (FRIEDLÄNDER, SIMON, *B.* **55**, 3969). — *B.* Aus Anthracen und 1,2—1,3 Tln. Dischwefeldichlorid bei gewöhnlicher Temperatur (F., S., *B.* **55**, 3972). — Gelblichrote Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). Schmilzt beim schnellen Erhitzen bei 117—118° unter Zersetzung. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff. — Zersetzt sich bei längerem Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff, schneller beim Behandeln mit Alkohol, Eisessig und Aceton; wird von verdünnten wäßrigen Alkalien und Ammoniak und von alkoh. Kalilauge vollständig zersetzt. Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure entsteht Anthrachinon. Beim Kochen mit Natriumsulfid in Methanol erhält man Anthranylmercaptan (Syst. Nr. 654). Die Lösung in Benzol liefert beim Schütteln mit konz. Natriumsulfit-Lösung Anthranyl-thioschwefelsäure. Gibt mit Dimethylamin in absol. Äther Dimethylaminoanthranyl-disulfid (s. u.); analog verläuft die Reaktion mit Piperidin, während bei der Einw. von aromatischen Aminen gelbrote Harze entstehen.

Thioschwefelsäure-S-anthranylester, Anthranylthioschwefelsäure $C_{14}H_{10}O_3S_2 = C_{14}H_9 \cdot S \cdot SO_3H$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Anthranyldithiochlorid (s. o.) in Benzol mit konz. Natriumsulfit-Lösung (FRIEDLÄNDER, SIMON, *B.* **55**, 3973). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Salzsäure (FR., SI.). — Bei längerem Erwärmen mit verd. Salzsäure oder mit Natronlauge erhält man Dianthranyl-

disulfid (FR., SI.). Das Natriumsalz liefert bei der Einw. der Natriumverbindung des 2.5-Dichlor-phenylmercaptans in Wasser bei Zimmertemperatur Dianthranyldisulfid und 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfid; reagiert analog mit 2-Nitro-phenylmercaptan (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2889). Das Natriumsalz gibt bei der Einw. von Kaliumcyanid in wäßr. Lösung Anthranylrhodanid (FOO., SM.). — Natriumsalz. Gelbliche Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Methanol (FR., SI.). — Bariumsalz $Ba(C_{14}H_9O_2S_2)_2$. Krystallisiert aus Wasser in farblosen, krystallwasserhaltigen Blättchen, die beim Aufbewahren im Exsiccator unter Abgabe des Krystallwassers intensiv citronengelbe Farbe annehmen (FR., SI.).

Dimethylamino-anthranyl-disulfid, Anthranyldithiodimethylamin $C_{16}H_{15}NS_2 = C_{14}H_9 \cdot S \cdot S \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Anthranyldithiochlorid und Dimethylamin in Äther unter Kühlung (FRIEDLÄNDER, SIMON, *B.* **55**, 3973). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 70—71°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Natronlauge, unlöslich in Wasser und Alkohol.

5. ***1-Oxy-phenanthren, Phenanthrol-(1)*** $C_{14}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1-Acetoxy-phenanthren mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2468). Durch Kalischmelze von Phenanthren-sulfonsäure-(1) bei 300° (F.). Durch Erhitzen von γ-[Naphthyl-(1)]-paraconsäure $\overset{H_2C \text{---} CH \cdot CO_2H}{OC \cdot O \cdot CH \cdot C_{10}H_7}$ auf 180—340° (SHOESMITH, GUTHRIE, *Soc.* **1928**, 2333). — Nadeln (aus Petroläther oder Benzol + Ligroin). F: 156° (SH., G.), 157° (korr.) (F.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erhitzen erst rot und dann farblos (SH., G.). — Ist an der Luft und in Lösung beständig (SH., G.). Gibt mit Chloroform in warmer alkalischer Lösung eine tiefblaue Färbung (SH., G.). Kuppelt mit diazotiertem Anilin (SH., G.). — Pikrat. Orangerote Nadeln (aus Methanol). F: 182° (SH., G.).

1-Methoxy-phenanthren $C_{15}H_{12}O = C_{14}H_9 \cdot O \cdot CH_3$ (H 704). *B.* Durch Erhitzen von 1-Oxy-phenanthren mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Kalilauge (SHOESMITH, GUTHRIE, *Soc.* **1928**, 2333). — Nadeln (aus Methanol). F: 105° (SH., G.; FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2468). — Pikrat $C_{15}H_{12}O + C_6H_3O_7N_3$. F: 154° (korr.) (F.).

1-Acetoxy-phenanthren $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man unterwirft die bei der Sulfurierung von Phenanthren mit konz. Schwefelsäure bei 60° gebildeten Phenanthrensulfonsäuren der Kalischmelze und acetyliert das nach teilweiser Abtrennung der 2-, 3- und 9-Sulfonsäure verbleibende Gemisch von Phenanthrolen; beim Krystallisieren aus Alkohol scheidet sich 1-Acetoxy-phenanthren aus (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2462, 2468). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 135—136°. Ist in Alkohol viel schwerer löslich als die Acetate der isomeren Phenanthrole.

6. ***2-Oxy-phenanthren, Phenanthrol-(2)*** $C_{14}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (H 704; E I 339). Zur Bildung durch Verschmelzen des Kaliumsalzes der Phenanthren-sulfonsäure-(2) mit Kaliumhydroxyd nach WERNER, REKNER (*A.* **321** [1902], 305) vgl. FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2466. — F: 168°. Läßt sich bei 3 mm Druck destillieren. Ist in Benzol schwerer löslich als Phenanthrol-(3).

2-Äthoxy-phenanthren $C_{16}H_{14}O = C_{14}H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 705). Liefert bei Behandlung mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Ausschluß von Feuchtigkeit ein Produkt, das bei 100° unter Entwicklung von Bromwasserstoff in 9(oder 10)-Brom-2-äthoxy-phenanthren übergeht (HENSTOCK, *Soc.* **119**, 60). Bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure in Eisessig erhält man 9.10-Dinitro-2-äthoxy-phenanthren.

9(oder 10)-Brom-2-äthoxy-phenanthren $C_{16}H_{13}OBr = C_{14}H_8Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt 2-Äthoxy-phenanthren unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff und erhitzt das Reaktionsprodukt auf 100° (HENSTOCK, *Soc.* **119**, 60). — Blättchen (aus Eisessig). F: 148—149°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Methanol und Eisessig.

9.10-Dinitro-2-äthoxy-phenanthren $C_{16}H_{12}O_5N_2 = C_{14}H_7(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Äthoxy-phenanthren in Eisessig mit rauchender Salpetersäure (HENSTOCK, *Soc.* **119**, 61). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol). F: 247°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Kohlenstofftetrachlorid.

7. ***3-Oxy-phenanthren, Phenanthrol-(3)*** $C_{14}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel (H 705; E I 339). Zur Bildung durch Verschmelzen des Kaliumsalzes der Phenanthren-sulfonsäure-(3) mit Kaliumhydroxyd nach WERNER (*A.* **321** [1902], 282) vgl. FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2466. — Läßt sich bei 3 mm Druck destillieren. Ist in Benzol leichter löslich als Phenanthrol-(2).

3-Methoxy-phenanthren $C_{15}H_{12}O = C_{14}H_9 \cdot O \cdot CH_3$ (H 705). *B.* Durch Behandeln von [3-Methoxy-phenanthryl-(9)]-carbamidsäure-äthylester mit Salzsäure (WINDAUS, EICKEL, *B.* 57, 1874). — F: 60°.

8. ***9-Oxy-phenanthren. Phenanthrol-(9)*** $C_{14}H_{10}O$, Formel I, bzw. ***9-Oxo-9.10-dihydro-phenanthren, Phenanthron,*** Formel II (H 706; E I 340). *B.* Aus 10-Chlor-phenanthrol-(9), 10-Brom-phenanthrol-(9) oder 10.10-Dichlor-phenanthron-(9) beim Erwärmen mit Zinn(II)-chlorid in Eisessig-Chlorwasserstoff (GOLDSCHMIDT, VOGT, BREDIG, *A.* **445**, 135, 137). Aus Phenanthrenchinon bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck bei 160° oder besser bei 240° (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2680) sowie bei der Einw. von wasserfreiem Hydrazin in Alkohol (DUTT, *Soc.* **127**, 2971; vgl. D., SEN, *Soc.* **123**, 3420; vgl. a. G., V., BR., *A.* **445**, 126, 135). — Krystalle (aus Ligroin oder Chloroform). F: 149—150° (v. BR., B.), 150—151° (G., V., BR.), 151° (D., S., *Soc.* **123**, 3420). Verhalten monomolekularer Schichten auf Calciumchlorid-Lösung: HARKINS, MORGAN, *Pr. nation. Acad. USA.* **11**, 637; *C.* **1926** I, 1950; H., *Colloid Symp. Mon.* **5**, 24; *C.* **1928** II, 229. — Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck bei 250° entstehen 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthrol-(9) und wenig 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthren (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2682). Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform + wenig Pyridin unter Kühlung 10-Brom-phenanthrol-(9) (GOLDSCHMIDT, VOGT, BREDIG, *A.* **445**, 137).

10-Chlor-9-oxy-phenanthren, 10-Chlor-phenanthrol-(9) $C_{14}H_9OCl$, Formel III (X = Cl) bzw. **10-Chlor-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren,** Formel IV (X = Cl) (H 707; E I 340). *B.* Bei der Reduktion von 10-Chlor-phenanthroxyl-(9) (s. u.) mit Hydrochinon oder Hydrazobenzol in Chloroform und etwas Pyridin (GOLDSCHMIDT, STEIGERWALD, *A.* **438**, 211). Zur Bildung aus 10.10-Dichlor-phenanthron-(9) mit Zinn und rauchender Salzsäure nach J. SCHMIDT, LUMPP (*B.* **41** [1908], 4220) vgl. Go., St., *A.* **438**, 210. — Krystalle (aus Petroläther oder Eisessig). Absorptionsspektrum der Lösungen in Chloroform und in Chloroform + 0,5% Pyridin: Go., GRAEF, *B.* **61**, 1865. — Die hellgelbe Lösung in Chloroform färbt sich im Sonnenlicht bräunlichgrün; die Farbe verschwindet bei Zusatz von etwas Hydrazobenzol (GOLDSCHMIDT, VOGT, BREDIG, *A.* **445**, 139 Anm.). Liefert beim Behandeln mit Blei(IV)-oxyd in Chloroform bei 0° Bis-[10-chlor-phenanthryl-(9)]-peroxyd (Go., STEIGERWALD, *A.* **434**, 210). Bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Natronlauge bei 0° erhält man ein Gemisch von 10-Chlor-phenanthroxyl-(9) und Bis-[10-chlor-phenanthryl-(9)]-peroxyd als blauroten Niederschlag, der in feuchtem Zustand in Phenanthrenchinon übergeht (Go., St., *A.* **438**, 203, 210). Beim Erwärmen mit Zinn(II)-chlorid in Eisessig + Chlorwasserstoff entsteht Phenanthrol-(9) (Go., V., BR., *A.* **445**, 135). Durch Versetzen der Chloroform-Lösung bei —20° mit ca. 1 Atom Brom und Zugabe von wenig Pyridin erhält man 10-Chlor-phenanthryl-(9)-hypobromit (Go., St., *A.* **438**, 208, 214).

Bis-[10-chlor-phenanthryl-(9)]-peroxyd $C_{28}H_{16}O_2Cl_2 = (C_{14}H_8Cl \cdot O-)_2$. *B.* Aus 10-Chlor-phenanthrol-(9) beim Behandeln mit Blei(IV)-oxyd in Chloroform bei 0° oder Kaliumferricyanid in verd. Natronlauge bei 0°, im letzten Fall neben 10-Chlor-phenanthroxyl-(9) (GOLDSCHMIDT, STEIGERWALD, *A.* **438**, 203, 210). — Krystalle (aus Toluol oder Toluol + Petroläther). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 124—125° (Zers.) (Go., St.). Unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Äther, schwer in Benzol und Chloroform, leicht in Pyridin (Go., St.). Absorptionsspektrum der Lösungen in Chloroform und in Chloroform + 0,5% Pyridin: Go., GRAEF, *B.* **61**, 1865. — Dissoziiert in Lösung teilweise in blaurotes 10-Chlor-phenanthroxyl-(9) (s. u.); die Dissoziation erreicht im Gleichgewicht bei ca. 15° und V = 100 in Pyridin 50%, in Chloroform + 0,5% Pyridin 24%, in Chloroform + 0,05% Pyridin 5% (Go., St.). In reinem Chloroform nimmt die Dissoziation unter dem Einfluß von spurenweise abgespaltenem Chlorwasserstoff nach einiger Zeit wieder ab (Go., St.). Das Gleichgewicht gehorcht nach spektrophotometrischen Messungen dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetz (Go., GRAEF, *B.* **61**, 1867).

10-Chlor-phenanthroxyl-(9) $C_{14}H_8OCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* siehe im vorangehenden Absatz. — Nur im Gemisch mit Bis-[10-chlor-phenanthryl-(9)]-peroxyd erhalten. Blaurot; in Benzol leichter löslich als das Dimere (GOLDSCHMIDT, STEIGERWALD, *A.* **438**, 204). Absorptionsspektrum in Chloroform + Pyridin: Go., GRAEF, *B.* **61**, 1866. — Gleichgewicht mit dem Dimeren s. o. Unempfindlich gegen Sauerstoff (Go., St.). Verbindet sich in Chloroform und etwas Pyridin bei —20° mit etwa 1 Atom Brom zu 10-Chlor-phenanthryl-(9)-hypobromit (Go., St.). Wird durch Hydrochinon langsam, durch Hydrazobenzol rasch zu 10-Chlor-

phenanthrol-(9) reduziert (Go., St.). Reagiert rasch mit Triphenylmethyl (Go., St.). Reagiert mit p-Benzochinon in Chloroform + etwas Pyridin unter Bildung einer krystallisierten Verbindung $C_{14}H_{18}O_4NCl$ vom Schmelzpunkt 195° (Go., Graef, *B.* 61, 1863, 1869).

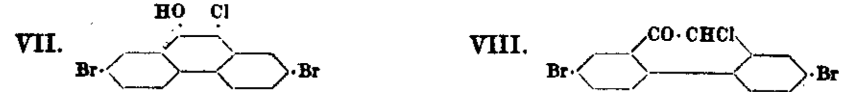
10-Chlor-phenanthryl-(9)-hypobromit(?) $C_{14}H_8OClBr = C_{14}H_8Cl\cdot OBr$(?). *B.* Durch Einw. von ca. 1 Atom Brom auf 10-Chlor-phenanthrol-(9) oder 10-Chlor-phenanthroxyl-(9) in Chloroform und etwas Pyridin bei —20° (Goldschmidt, Steigerwald, *A.* 438, 213). — Gelbroter Niederschlag. Leicht löslich in Chloroform. — Schüttelt man die Lösung in Chloroform mit Kupferpulver oder angesäuerter Kaliumjodid-Lösung, so wird 10-Chlor-phenanthroxyl-(9) regeneriert.

10-Brom-9-oxy-phenanthren, 10-Brom-phenanthrol-(9) $C_{14}H_9OBr$, Formel III (X = Br) bzw. **10-Brom-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren,** Formel IV (X = Br). *B.* Aus Phenanthrol-(9) in Chloroform + Pyridin beim Behandeln mit Brom in Chloroform unter Kühlung (Goldschmidt, Vogt, Bredig, *A.* 445, 128, 137). — Krystalle (aus Chloroform). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Eisessig. — Beim Erhitzen mit Zinn(II)-chlorid in Eisessig entsteht Phenanthrol-(9). Liefert beim Behandeln mit Blei(IV)-oxyd in Chloroform bei —20° Bis-[10-brom-phenanthryl-(9)]-peroxyd.

Bis-[10-brom-phenanthryl-(9)]-peroxyd $C_{28}H_{16}O_2Br_2 = (C_{14}H_8Br\cdot O-)_2$. *B.* In schlechter Ausbeute aus 10-Brom-phenanthrol-(9) bei Einw. von Blei(IV)-oxyd in Chloroform bei —20° (Goldschmidt, Vogt, Bredig, *A.* 445, 128, 138). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 107—109° (Zers.). Unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform, leichter in Pyridin. — Die anfangs farblosen Lösungen färben sich bei Zusatz von etwas Pyridin infolge teilweiser Dissoziation in 10-Brom-phenanthroxyl-(9) $C_{14}H_8OBr$ (s. nebenstehende Formel) allmählich rot; bei Abwesenheit von Pyridin bewirkt abgespaltener Bromwasserstoff wieder Rückgang der Dissoziation, die durch Pyridin-Zusatz erneut hervorgerufen werden kann. Der Dissoziationsgrad beträgt im Gleichgewicht bei 0° und 20° in Chloroform +0,5% Pyridin bei V = 100 ca. 20%. Durch Hydrazobenzol wird 10-Brom-phenanthroxyl-(9) rasch zu 10-Brom-phenanthrol-(9) reduziert. Die pyridinhaltige Chloroform-Lösung ist lichtempfindlich und zeigt auch im Dunkeln nach einigen Stunden geringe Zersetzung.

2(?).10-Dibrom-9-oxy-phenanthren $C_{14}H_8OBr_2$, Formel V bzw. **2(?).10-Dibrom-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren,** Formel VI. *B.* Beim Erhitzen von 2(?).10-Dibrom-phenanthren mit Chromtrioxyd in Eisessig (Henstock, *Soc.* 119, 58). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Die Lösung in warmer konzentrierter Schwefelsäure ist grünlichblau. — Oxim s. Syst. Nr. 1935.

10-Chlor-2.7-dibrom-9-oxy-phenanthren $C_{14}H_7OClBr_2$, Formel VII bzw. **10-Chlor-2.7-dibrom-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren,** Formel VIII. *B.* Aus 10.10-Dichlor-



2.7-dibrom-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren durch Behandeln mit Phenylhydrazin in Alkohol (J. Schmidt, Bürkert, *B.* 60, 1362). — Schwach rosa Krystalle (aus Alkohol und Eisessig). F: 226°.

10-Chlor-2-nitro-9-oxy-phenanthren $C_{14}H_8O_3NCl$, Formel IX bzw. **10-Chlor-2-nitro-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren,** Formel X. *B.* Beim Kochen von 10.10-Dichlor-2-nitro-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (J. Schmidt, Aeckerle, *B.* 57, 366). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 193°.

10-Chlor-4-nitro-9-oxy-phenanthren $C_{14}H_8O_3NCl$, Formel XI bzw. **10-Chlor-4-nitro-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren,** Formel XII. *B.* Beim Kochen von 10.10-Dichlor-4-nitro-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren mit Hydroxylaminhydrochlorid, Phenylhydrazin oder Phenylhydrazinhydrochlorid in Alkohol (J. Schmidt, Aeckerle, *B.* 57, 367). — F: 153—154°.

10-Chlor-5-nitro-9-oxy-phenanthren $C_{14}H_8O_3NCl$, Formel XIII bzw. **10-Chlor-5-nitro-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren**, Formel XIV. *B.* Beim Kochen von 10.10-Dichlor-5-nitro-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren mit Hydroxylaminhydrochlorid, Phenylhydrazin oder Phenylhydrazinhydrochlorid in Alkohol (J. SCHMIDT, AECKERLE, *B.* 57, 367). — Gelb. F: 203°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 160° 4'.5''-Dinitro-[diphenanthreno-9'.10':2.3;9''.10'':5.6-(1.4-oxazin)] (SCH., AE., *B.* 57, 364).

10-Chlor-5-nitro-9-acetoxy-phenanthren $C_{16}H_{10}O_4NCl = C_{14}H_7Cl(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 10-Chlor-5-nitro-9-oxy-phenanthren mit Acetanhydrid (J. SCHMIDT, AECKERLE, *B.* 57, 367). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 223°.

10-Chlor-7-nitro-9-oxy-phenanthren $C_{14}H_8O_3NCl$, Formel XV bzw. **10-Chlor-7-nitro-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren**, Formel XVI. *B.* Beim Kochen von 10.10-Dichlor-7-nitro-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol oder besser beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Alkohol bei Zimmertemperatur (J. SCHMIDT, AECKERLE, *B.* 57, 365). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 223°. — Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 160° entsteht 2'.7''-Dinitro-[diphenanthreno-9'.10':2.3; 9''.10'':5.6-(1.4-oxazin)]. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 10-Chlor-7-nitro-9-acetoxy-phenanthren und Bis-[10-chlor-7-nitro-phenanthryl-(9)]-äther.

Bis-[10-chlor-7-nitro-phenanthryl-(9)]-äther $C_{28}H_{14}O_5N_2Cl_2 = [C_{14}H_7Cl(NO_2)]_2O$. *B.* Beim Kochen von 10-Chlor-7-nitro-9-oxy-phenanthren mit Acetanhydrid, neben 10-Chlor-7-nitro-9-acetoxy-phenanthren (J. SCHMIDT, AECKERLE, *B.* 57, 368). — Ist bei 370° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

10-Chlor-7-nitro-9-acetoxy-phenanthren $C_{16}H_{10}O_4NCl = C_{14}H_7Cl(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 10-Chlor-7-nitro-9-oxy-phenanthren mit Acetanhydrid, neben Bis-[10-chlor-7-nitro-phenanthryl-(9)]-äther (J. SCHMIDT, AECKERLE, *B.* 57, 366). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 228°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

9. ***9-Oxymethylen-fluoren*** $C_{14}H_{10}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!C{:}CH\cdot OH$.

9-Methoxymethylen-fluoren $C_{15}H_{12}O = C_{13}H_8{:}CH\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Brom-9-brommethyl-fluoren beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (WIELAND, KRAUSE, *A.* 443, 137). — Nadeln (aus Methanol). F: 106°. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. Beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Methanol entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{15}O_2Br$, vielleicht 9-Methoxy-9-[brom-methoxy-methyl]-fluoren $C_{13}H_8(O\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot O\cdot CH_3$ oder 9-Brom-fluoren-aldehyd-(9)-dimethylacetal $C_{13}H_8Br\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. (Krystalle aus Methanol; F: 131°).

2. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{12}O$.

1. ***3-Oxy-1.3-diphenyl-propin-(1), Phenyl-phenylacetylenyl-carbinol*** $C_{15}H_{12}O = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$ (H 708; E I 341). Liefert beim Erwärmen mit wasserfreiem Hydrazin auf 130° 3.5-Diphenyl-pyrazolin (FREUDENBERG, STOLL, *A.* 440, 42).

2. ***9-Oxy-2-methyl-anthracen, 2-Methyl-anthranol-(9)*** $C_{15}H_{12}O$, Formel I, ist desmotrop mit 9-Oxo-2-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 2-Methyl-anthron-(9), Syst. Nr. 654.

9-Methoxy-2-methyl-anthracen $C_{16}H_{14}O = CH_3\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln einer siedenden Lösung von 2-Methyl-anthron-(9) in alkoh. Kalilauge mit p-Toluolsulfonsäuremethylester (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* 1929, 1758). — Krystalle (aus Methanol). F: 77°.

9-Acetoxy-2-methyl-anthracen $C_{17}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-anthron-(9) und Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* 1929, 1758). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig oder Benzol + Petroläther). F: 143°.

3. ***9-Oxy-3-methyl-anthracen, 3-Methyl-anthranol-(9)*** $C_{15}H_{12}O$, Formel II auf S. 677, ist desmotrop mit 9-Oxo-3-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 3-Methyl-anthron-(9), Syst. Nr. 654.

9-Acetoxy-3-methyl-anthracen $C_{17}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Methyl-anthron-(9) mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* **1929**, 1758). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 139°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in einer Stickstoffatmosphäre 3-Methyl-anthron-(9).

4. ***10-Oxy-9-methyl-anthracen, 10-Methyl-anthranol-(9), ms-Methyl-anthranol*** $C_{15}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 10-Oxo-9-methyl-dihydroanthracen, 10-Methyl-anthron-(9), Syst. Nr. 654.

10-Methoxy-9-methyl-anthracen, Methyl-[10-methyl-anthranyl-(9)-äther] $C_{16}H_{14}O = CH_3 \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CH_3$ (E I 342). *B.* Aus Anthron durch Kochen mit Methyljodid und Kalilauge, neben wenig 10.10-Dimethyl-anthron-(9) (K. H. MEYER, SCHLÖSSER, *A.* **420**, 130; BARNETT, COOK, *Soc.* **123**, 2640). — Krystalle (aus Ligroin). F: 147° (M., SCH.). Die Lösungen zeigen Fluorescenz (M., SCH.). — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (B., C., *Soc.* **123**, 2640) und beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure 10-Methyl-anthron-(9) (B., MATTHEWS, *B.* **59**, 768). Beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung entsteht 10-Brom-10-brommethyl-anthron-(9) (M., SCH.). Bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig unter Kühlung erhält man 10-Nitro-10-methyl-anthron-(9) (B., C.).

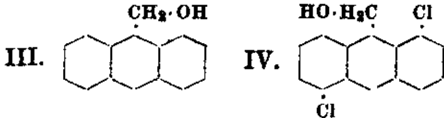
10-Acetoxy-9-methyl-anthracen, [10-Methyl-anthranyl-(9)]-acetat $C_{17}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 10-Methyl-anthron-(9) mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, MATTHEWS, *B.* **59**, 768). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 167°.

4.5-Dichlor-10-acetoxy-9-methyl-anthracen $C_{17}H_{12}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_{14}H_6Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1.8-Dichlor-10-methyl-anthron-(9) mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 3069). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 210°.

5. ***9-Oxymethyl-anthracen*** $C_{15}H_{12}O$, Formel III.

1.5-Dichlor-9-oxymethyl-anthracen $C_{15}H_{10}OCl_2$, Formel IV.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Kochen von 1.5-Dichlor-9-acetoxymethyl-anthracen mit alkoh. Kalilauge (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2864, 2871). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°. — Bei der Oxydation mit Alkalidichromat in Eisessig erhält man 1.5.1′.5′-Tetrachlor-10.10′-dioxo-9.10.9′.10′-tetrahydro-dianthranyl-(9.9′). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende Lösung in Benzol werden 1.5-Dichlor-9-chlormethyl-anthracen und Bis-{[1.5-dichlor-anthranyl-(9)]-methyl}-äther gebildet; Einleiten von Bromwasserstoff in die siedende Lösung in Benzol ergibt 1.5-Dichlor-9-brom-methyl-anthracen. Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad 1.5-Dichlor-9-acetoxymethyl-anthracen. Beim Kochen mit Phenylisocyanat in Benzol entsteht das gelbe, bei 179° schmelzende Phenylurethan neben geringen Mengen des farblosen, bei 193° schmelzenden Phenylurethans der niedrigerschmelzenden Form.



b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Kochen von 1.5-Dichlor-9-brom-methyl-anthracen mit Calciumcarbonat und wäßr. Aceton (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2865, 2872). — Krystalle (aus Alkohol oder Chloroform + Petroläther). F: 133—134°. — Bei der Oxydation, beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die siedende Lösung in Benzol und beim Erwärmen mit Acetanhydrid in Pyridin entstehen dieselben Produkte wie aus der höherschmelzenden Form; beim Kochen mit Phenylisocyanat in Benzol wird das farblose, bei 193° schmelzende Phenylurethan erhalten.

1.5-Dichlor-9-methoxymethyl-anthracen $C_{16}H_{12}OCl_2 = C_{14}H_7Cl_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1.5-Dichlor-9-brommethyl-anthracen mit Methanol (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2872). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154°.

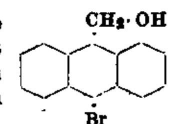
1.5-Dichlor-9-äthoxymethyl-anthracen $C_{17}H_{14}OCl_2 = C_{14}H_7Cl_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 1.5-Dichlor-9-brommethyl-anthracen mit Alkohol oder weniger gut mit alkoh. Kalilauge (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2872). — Hellgelbe Nadeln. F: 105—106°.

1.5-Dichlor-9-benzyloxymethyl-anthracen $C_{22}H_{16}OCl_2 = C_{14}H_7Cl_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 1.5-Dichlor-9-brommethyl-anthracen mit Benzylalkohol und Calciumcarbonat auf dem Wasserbad (BARNETT, GOODWAY, *B.* **62**, 428). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 118°.

Bis-{[1.5-dichlor-anthranyl-(9)]-methyl}-äther $C_{30}H_{18}OCl_4 = (C_{14}H_7Cl_2 \cdot CH_2)_2O$. Neben 1.5-Dichlor-9-chlormethyl-anthracen durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von höher- oder niedrigerschmelzendem 1.5-Dichlor-9-oxymethyl-anthracen in Benzol (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2871). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: etwa 290° (Zers.).

1.5-Dichlor-9-acetoxymethyl-anthracen $C_{17}H_{12}O_2Cl_2 = C_{14}H_7Cl_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1.5-Dichlor-9-brommethyl-anthracen mit Natriumacetat in Eisessig (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2871). Durch Erwärmen von höher- oder niedrigerschmelzendem 1.5-Dichlor-9-oxymethyl-anthracen mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 149°.

10-Brom-9-oxymethyl-anthracen $C_{15}H_{11}OBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 10-Brom-9-acetoxymethyl-anthracen mit alkoh. Kalilauge (BARNETT, MATTHEWS, *B.* **59**, 1435). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol), die sich bei 200° dunkel färben und bei 229° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Sehr schwer löslich in Benzol.



10-Brom-9-acetoxymethyl-anthracen $C_{17}H_{13}O_2Br = C_{14}H_8Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 10-Brom-9-brommethyl-anthracen mit wasserfreiem Natriumacetat und Eisessig (BARNETT, MATTHEWS, *B.* **59**, 1434). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 167°.

3. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O$.

1. ***10-Oxy-9-äthyl-anthracen, 10-Äthyl-anthranol-(9), ms-Äthyl-anthranol*** $C_{16}H_{14}O$, Formel I.

10-Äthoxy-9-äthyl-anthracen $C_{18}H_{18}O = C_2H_5 \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 708). Zur Bildung aus Anthron durch Einw. von Äthyljodid und Kalilauge nach GOLDMANN (*B.* **21** [1888], 2506) vgl. K. H. MEYER, SCHLÖSSER, *A.* **420**, 132. — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 84°.

2. ***9-[α-Oxy-äthyl]-anthracen, Methyl-anthranyl-carbinol*** $C_{16}H_{14}O$, Formel II.

1.5-Dichlor-9-[α-acetoxy-äthyl]-anthracen $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = C_{14}H_7Cl_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1.5-Dichlor-9-[α-brom-äthyl]-anthracen mit wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2877). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157°.

4. 5-Oxy-1.5-diphenyl-pentadien-(1.3) $C_{17}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$.

3-Chlor-5-methoxy-1.5-diphenyl-pentadien-(1.3) $C_{18}H_{17}OCl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CCl:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$ (E I 343). Lagert sich beim Erwärmen auf 30—45° in wenig wasserfreiem Methanol in Anwesenheit einer Spur Chlorwasserstoff in 3.Chlor-3-methoxy-1.5-diphenyl-pentadien-(1.4) (Syst. Nr. 655) um (STRAUS, *A.* **458**, 299).

5. 9-Oxy-9.10-dihydro-2.3-tetramethylen-anthracen, 9-Oxy-1.2.3.4.9.10-hexahydro-naphthacen, Dihydrotetralanthranol $C_{18}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel.

B. Bei der Behandlung von 2.3-Tetramethylen-anthrachinon mit Zinkstaub und überschüssigem wäßrigem Ammoniak in Gegenwart von etwas Kalilauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, BAYER, FIESER, *A.* **459**, 301). — Wurde nicht rein erhalten. F: ca. 120°. — Liefert beim Erhitzen auf ca. 200° 2.3-Tetramethylen-anthracen.

6. 1-Oxy-4.4-dimethyl-1.1-diphenyl-pentin-(2), 4.4-Dimethyl-1.1-diphenyl-pentin-(2)-ol-(1), [tert.-Butyl-acetylenyl]-diphenyl-carbinol

$C_{19}H_{20}O = (CH_3)_3C \cdot C \vdots C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid mit tert.-Butyl-acetylen und Einw. der erhaltenen Magnesiumverbindung auf Benzophenon in Äther (SALZBERG, MARVEL, *Am. Soc.* **50**, 2842). — Krystalle (aus Petroläther). F: 66,5° bis 67,5°. $Kp_{0,4-0,5}$: 132—135°. D_4^{20}: 1,0124; n_D^{20}: 1,5550 (unterkühlt).

7. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{22}O$.

1. *1-Oxy-1.1-diphenyl-octin-(2), 1.1-Diphenyl-octin-(2)-ol-(1), α-Heptinyl-diphenyl-carbinol* $C_{20}H_{22}O = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C\!:\!C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus α-Heptinylmagnesiumbromid und Benzophenon in Äther (WILLEMART, *A. ch.* [10] **12**, 363; vgl. *C. r.* **188**, 1173). — Viscose gelbe Flüssigkeit. Kp_1: 179—180°. D^{20}: 1,0228; D^{24}: 1,0196. n_D^{20}: 1,5599. — Lagert sich beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure in 1.1-Diphenyl-octen-(1)-on-(3) um. Bei der Einw. von Phosphortrichlorid in Petroläther oder von Phosphorpentachlorid in Ligroin bei 0—10° entsteht 1-Chlor-1.1-diphenyl-octin-(2).

2. *7-Methyl-6.6-diphenyl-bicyclo-[0.2.3]-heptanol-(7)* $C_{20}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Hydrierung von 7-Methyl-6.6-diphenyl-bicyclo-[0.2.3]-hepten-(2 oder 3)-ol-(7) in Äther bei Gegenwart von Platinmohr (STAUDINGER, RHEINER, *Helv.* **7**, 17). Beim Behandeln von 6.6-Diphenyl-bicyclo-[0.2.3]-heptanon-(7) mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid in Äther (ST., RH.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99°.

8. 1-Oxy-2-benzyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, 2-Benzyl-okthracenol-(1) $C_{21}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel.

Diese Konstitution kommt der von GODCHOT (*Bl.* [4] **1**, 124; *A. ch.* [8] **12**, 513) als 10-Oxy-9-benzyl-oktahydroanthracen (H 709) beschriebenen Verbindung zu; das von GODCHOT benutzte Ausgangsmaterial war 1-Oxo-2-benzyliden-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen (SCHROETER, *B.* **57**, 2020, 2021). — Nadeln (aus Petroläther). F: 168—170°. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 170° 2-Benzyl-3.4.5.6.7.8-hexahydro-anthracen.

11. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O$.

1. 3-[4-Oxy-benzyliden]-inden, ω-[4-Oxy-phenyl]-benzofulven $C_{16}H_{12}O$, Formel I (R=H).

3-[4-Methoxy-benzyliden]-inden, 3-Anisyliden-inden, ω-[4-Methoxy-phenyl]-benzofulven $C_{17}H_{14}O$, Formel I ($R = CH_3$) (H 710; E I 346). Absorptionsspektrum in Methyläthylketon: JONESCU, *Bulet. Cluj* **2**, 297; *C.* **1925** I, 2221.

2. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{14}O$.

1. *2-Oxy-1-benzyl-naphthalin, 1-Benzyl-naphthol-(2)* $C_{17}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. Ist die H 711 als 2-Oxy-x-benzyl-naphthalin bezeichnete Verbindung (CLAISEN, *A.* **442**, 244; *Z. ang. Ch.* **36**, 478). — *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen der Natriumverbindung des β-Naphthols mit Benzylchlorid in Wasser (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2067; BAYER & Co., D.R.P. 422948; *C.* **1926** I, 2841; *Frdl.* **15**, 303), in Toluol (CLAISEN, *A.* **442**, 243; *Z. ang. Ch.* **36**, 478; D.R.P. 412169; *C.* **1925** II, 94; *Frdl.* **15**, 267) oder in Xylol (B. & Co.). — Nadeln (aus Benzin, Benzol oder 85%iger Ameisensäure). F: 111—112° (C.), 115° (B. & Co.). Löst sich in verd. Natronlauge mit schwacher blauer Fluorescenz; mit überschüssiger Natronlauge entsteht ein krystallines Natriumsalz (C.).

2-Acetoxy-1-benzyl-naphthalin $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Ist die H 711 als Acetat des 2-Oxy-x-benzyl-naphthalins bezeichnete Verbindung (CLAISEN, *A.* **442**, 244; *Z. ang. Ch.* **36**, 478). —Tafeln (aus Petroläther). F: 65—65,5°.

2. *4-Oxy-1-benzyl-naphthalin, 4-Benzyl-naphthol-(1)* $C_{17}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. Ist die H 710 als 1-Oxy-x-benzyl-naphthalin bezeichnete Verbindung (CLAISEN, *A.* **442**, 243; DZIEWOŃSKI, DZIECIELEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 275; *C.* **1928** I, 57). — *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen der Natriumverbindung des α-Naphthols mit Benzylchlorid in Wasser (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2067; BAYER & Co., D.R.P. 422948; *C.* **1926** I, 2841; *Frdl.* **15**, 304). Durch Erhitzen von α-Naphthol mit Benzylchlorid und Zinkchlorid in Chloroform (DZ., DZ., *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 281; *C.* **1928** I, 57). Man verschmilzt das Natriumsalz der 1-Benzyl-naphthalin-

sulfonsäure-(4) bei 240° mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser (Dz., Dz.). — Blättchen oder Nadeln (aus ca. 50%iger Essigsäure oder Ligroin). F: 125—126° (Dz., Dz.), 124° (BAYER & Co.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Wasser (Dz., Dz.). Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung erst eine grüne Färbung, dann einen braunen Niederschlag (Dz., Dz.). — Liefert mit Natriumnitrit in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Zinkchlorid 3-Nitroso-4-oxy-1-benzyl-naphthalin (Syst. Nr. 682) (Dz., Dz.). Beim Erhitzen mit Calciumchlorid-ammoniakat erst auf 240°, dann auf 270° entsteht 4-Amino-1-benzyl-naphthalin (Dz., Dz.). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in sodahaltiger Natronlauge 2-Benzolazo-4-benzyl-naphthol-(1) (Dz., Dz.).

4-Methoxy-1-benzyl-naphthalin $C_{18}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-1-benzyl-naphthalin mit Dimethylsulfat und Natronlauge (DZIEWOŃSKI, DZIECIELEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 282; *C.* **1928** I, 57). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85—87°. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,43) in Eisessig bei Zimmertemperatur x-Nitro-4-methoxy-1-benzyl-naphthalin.

4-Acetoxy-1-benzyl-naphthalin $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Ist die H 711 als Acetat des 1-Oxy-x-benzyl-naphthalins bezeichnete Verbindung (DZIEWOŃSKI, DZIECIELEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 274, 281; *C.* **1928** I, 57). — *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-1-benzyl-naphthalin mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat auf dem Wasserbad (Dz., Dz.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87—88°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Ligroin.

x-Nitro-4-methoxy-1-benzyl-naphthalin $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,43) auf 4-Methoxy-1-benzyl-naphthalin in Eisessig bei Zimmertemperatur (DZIEWOŃSKI, DZIECIELEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 282; *C.* **1928** I, 57). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 130—132°.

3. ***1-[α-Oxy-benzyl]-naphthalin, Phenyl-α-naphthyl-carbinol*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_{10}H_7$ (H 710; E I 346). *B.* In geringer Menge bei längerem Erhitzen von 1-Phenoxymethyl-naphthalin mit Natrium auf 100° (SCHORIGIN, *B.* **59**, 2513). Zur Bildung aus Benzaldehyd und α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther nach ACREE (*B.* **37** [1904], 2757) vgl. BLICKE, POWERS, *Am. Soc.* **51**, 3382 Anm. h. Aus Phenyl-α-naphthyl-keton und Propylmagnesiumbromid in Benzol bei 0° (BL., PO.). Beim Erwärmen von [Phenyl-α-naphthyl-methyl]-amin-hydrochlorid mit Natriumnitrit in verd. Alkohol (BERLINGOZZI, *G.* **50** I, 221).

4. ***1-Oxy-2-benzyl-naphthalin, 2-Benzyl-naphthol-(1)*** $C_{17}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des α-Naphthols mit Benzylchlorid in Toluol (CLAISEN, *A.* **442**, 242; *Z. ang. Ch.* **36**, 478; D.R.P. 412169; *C.* **1925** II, 94; *Frdl.* **15**, 267). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin oder Eisessig + Ameisensäure). F: 73,5—74°. Kp_{12-13}: 237—240°.

OH
$\cdot CH_2\cdot C_6H_5$

5. ***2-[α-Oxy-benzyl]-naphthalin, Phenyl-β-naphthyl-carbinol*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_{10}H_7$ (H 710). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzyl-β-naphthyl-äther mit Natrium im Wasserstoffstrom auf 180—270° (SCHORIGIN, *B.* **57**, 1632, 1636). In geringer Menge bei längerem Erhitzen von 2-Phenoxymethyl-naphthalin mit Natrium und Toluol auf 100° (SCH., *B.* **59**, 2513). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 87—88°; sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (SCH., *B.* **57**, 1636).

6. ***10-Oxy-Bz 1. Bz 2-dihydro-peribenzanthren, Dihydroperibenzanthranol*** $C_{17}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Tetrahydrobenzanthron, Syst. No. 655.

H_2
H_2C—C—CH_2
OH

10-Methoxy-Bz 1.Bz 2-dihydro-peribenzanthren, Dihydroperibenzanthranol-methyläther $C_{18}H_{16}O = C_{17}H_{13}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Methylierung von Tetrahydrobenzanthron (CASSELLA & Co., D.R.P. 453578; *Frdl.* **16**, 1462). — Blättchen. F: 105—106°.

3. 7-Methyl-6.6-diphenyl-bicyclo-[0.2.3]-hepten-(2 oder 3)-ol-(7) $C_{20}H_{20}O$, Formel I oder II. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von 6.6-Diphenyl-bicyclo-[0.2.3]-hepten-(2 oder 3)-on-(7) mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid (STAUDINGER, RHEINER, *Helv.* **7**, 17). — Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 130°. — Gibt bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinmohr in Äther 7-Methyl-6.6-diphenyl-bicyclo-[0.2.3]-heptanol-(7). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht α-[Cyclopenten-(2 oder 3)-yl-(1)]-α.α-diphenyl-aceton (?).

I. CH—CH—C(OH)(CH_3) / CH / CH_2—CH—$C(C_6H_5)_2$

II. CH_2—CH—C(OH)(CH_3) / CH / CH—CH—$C(C_6H_5)_2$

4. **2.2-Dimethyl-1-phenyl-1-α-naphthyl-propanol-(1), tert.-Butyl-phenyl-α-naphthyl-carbinol** $C_{21}H_{22}O = (CH_3)_3C\cdot C(C_6H_5)(C_{10}H_7)\cdot OH$. Beim Leiten der Dämpfe über Infusorienerde bei 300—400°, beim Kochen mit Acetanhydrid + Acetylchlorid oder besser beim Erwärmen mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf 40—50° erhält man 2-Methyl-3-phenyl-3-α-naphthyl-buten-(1) (Ramart, *C. r.* **179**, 634, 852; Volmar, Dissert. [Paris 1913], S. 90). [Behrle]

12. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O$.

1. **9-Oxy-diphensuccindadien-(9.11)** $C_{16}H_{10}O$, Formel I.

I. [Strukturformel: C=CH, C=C, OH] II. [Strukturformel: C=CCl, C=C, O·R] III. [Strukturformel: OH, CH]

12-Chlor-9-methoxy-diphensuccindadien-(9.11) $C_{17}H_{11}OCl$, Formel II ($R = CH_3$). *B.* Bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-(9.11) (E II 5, 609) in heißem Toluol (Brand, Müller, Kessler, *B.* **59**, 1963). — Dunkelrote Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 178,5°. Leicht löslich in Benzol, Toluol und Chloroform, löslich in heißem Alkohol und Eisessig. — Liefert bei längerem Kochen mit Zinkstaub in Eisessig unter Zusatz von etwas Quecksilber(II)-chlorid-Lösung Diphensuccinden-(10) E II 5, 603).

12-Chlor-9-äthoxy-diphensuccindadien-(9.11) $C_{18}H_{13}OCl$, Formel II ($R = C_2H_5$). *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-(9.11) in heißem Toluol (Brand, Müller, Kessler, *B.* **59**, 1964). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 123°.

2. **11-Oxy-chrysofluoren, Chrysofluorenalkohol, Chrysofluorenol** $C_{17}H_{12}O$, Formel III (H 711). Liefert bei kurzem Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig Chrysofluoren (E II 5, 610) (Wanscheidt, *B.* **59**, 2098; Ж. **58**, 66). Die Lösung in siedendem Eisessig liefert bei der Einw. von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff Chrysofluorenyl-chlorid bzw. -bromid (E II 5, 610).

3. **5-Oxy-1.3-diphenyl-benzol, 3.5-Diphenyl-phenol** $C_{18}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) auf 300° in Gegenwart von platinierter Kohle (Petrow, *B.* **62**, 644; Ж. **60**, 1444). — Prismen (aus Ligroin). F: 95° (Kenner, Shaw, *Soc.* **1931**, 773). — Phenylurethan $C_{25}H_{19}O_2N$. F: 180° (P.).

[Strukturformel: C_6H_5, HO·, ·C_6H_5]

4. **Oxy-Verbindungen** $C_{19}H_{16}O$.

1. ***2-Oxy-triphenylmethan, 2-Benzhydryl-phenol*** $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 712; E I 348). *B.* Bei der Einw. von Diphenylbrommethan auf Natriumphenolat in Benzol oder Toluol (Claisen, *A.* **442**, 245; D.R.P. 412169; *C.* **1925** II, 94; *Frdl.* **15**, 267) oder in siedendem Äther, neben geringen Mengen Phenylbenzhydryläther (Busch, *Z. ang. Ch.* **38**, 1145; B., Knoll, *B.* **60**, 2248; vgl. Schorigin, *B.* **59**, 2508). In geringer Menge, neben Phenylbenzhydryläther und wenig Diphenylketazin, bei der Einw. von Diphenyldiazomethan auf Phenol in absol. Äther bei 50—60° (Sch.) oder in Abwesenheit von Äther erst bei ca. 10°, dann bei Zimmertemperatur (B., K., *B.* **60**, 2254). — Prismen mit $1 C_2H_6O$ (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 76—80° oder mit $1 C_6H_6$ (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 77,5° (B., K.); schmilzt lösungsmittelfrei bei 125° (Sch.; B., K.). Kp_{13}: 245—250° (Sch.). — Die Lösung in wäßrig-alkoholischer Natronlauge kuppelt mit Diazoniumsalzen zu gelben bis orangen Farbstoffen (Cl.).

5-Chlor-2-methoxy-triphenylmethan $C_{20}H_{17}OCl = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_3(Cl)^5(O\cdot CH_3)^2$. *B.* Aus 5-Chlor-2-methoxy-triphenylcarbinol beim Kochen mit wenig Zinkstaub und Eisessig oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine warme alkoholische Suspension (Brand, Pabst, *J. pr.* [2] **120**, 210). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120°. Sehr leicht löslich in Aceton,

Äther, Xylol, Toluol, heißem Eisessig und Alkohol. Löst sich in Eisessig + konz. Schwefelsäure mit blaßgrüner Farbe.

α-Chlor-2-oxy-triphenylmethan, 2-Oxy-triphenylchlormethan, 2-Oxy-tritylchlorid $C_{19}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2CCl\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Sättigen einer mit Calciumchlorid versetzten Lösung von 2-Oxy-triphenylcarbinol oder 2-Acetoxy-triphenylcarbinol in absol. Äther mit Chlorwasserstoff (GOMBERG, NISHIDA, *Am. Soc.* **45**, 198). — Farblose Krystalle. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Wird durch Feuchtigkeit leicht hydrolysiert. Festes oder in Xylol gelöstes 2-Oxy-tritylchlorid gibt unterhalb 65° langsam, bei höherer Temperatur lebhaft Chlorwasserstoff ab; dabei entsteht unterhalb 65° eine gummiartige Masse (vielleicht polymeres o-Benzochinon-diphenylmethid), oberhalb 65° 9-Phenyl-xanthen. Die gummiartige Substanz liefert beim Erhitzen mit Eisessig ebenfalls 9-Phenyl-xanthen. Beim Schütteln von 2-Oxy-tritylchlorid mit fein verteiltem Silber in Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Brombenzol entsteht 2-Oxy-triphenylmethyl (S. 702), das sich bei Luftausschluß unter dem Einfluß von gleichzeitig entstehendem Chlorwasserstoff zu einer bei 237° schmelzenden Verbindung $C_{38}H_{30}O_2$ (vielleicht 2′-Oxy-4-[2-oxy-benzhydryl]-tetraphenylmethan) polymerisiert.

α-Chlor-2-methoxy-triphenylmethan, 2-Methoxy-triphenylchlormethan, 2-Methoxy-tritylchlorid $C_{20}H_{17}OCl = (C_6H_5)_2CCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 712). *B.* Beim Sättigen einer mit Calciumchlorid versetzten Lösung von 2-Methoxy-triphenylcarbinol in Benzol mit Chlorwasserstoff (GOMBERG, NISHIDA, *Am. Soc.* **45**, 202). — Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit roter Farbe. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: G., N., *Am. Soc.* **45**, 206. — Spaltet beim Erhitzen auf 130° weder Chlorwasserstoff noch Methylchlorid ab. Liefert beim Schütteln mit fein verteiltem Silber in Schwefelkohlenstoff 2-Methoxy-triphenylmethyl bzw. 1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[2-methoxy-phenyl]-äthan.

α-Chlor-2-benzyloxy-triphenylmethan, 2-Benzyloxy-triphenylchlormethan, 2-Benzyloxy-tritylchlorid $C_{26}H_{21}OCl = (C_6H_5)_2CCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Sättigen einer mit Calciumchlorid versetzten Suspension von 2-Benzyloxy-triphenylcarbinol in Benzol mit Chlorwasserstoff (GOMBERG, NISHIDA, *Am. Soc.* **45**, 200). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 146°. — Färbt sich beim Aufbewahren, auch unter Ausschluß von Licht, Luft und Feuchtigkeit, rötlich; dabei entstehen Benzaldehyd und Chlorwasserstoff. Beim Erwärmen der trocknen Substanz beginnt lebhafte Chlorwasserstoffabspaltung bei 60°, in Xylol bereits bei 25°. Beim Erhitzen im Kohlendioxyd-Strom auf 140—150° entstehen Benzaldehyd, ein Kohlenwasserstoff $C_{76}H_{56}$ (s. u.) und Chlorwasserstoff. Liefert beim Schütteln mit fein verteiltem Silber in Schwefelkohlenstoff 2-Benzyloxy-triphenylmethyl (S. 703).

Kohlenwasserstoff $C_{76}H_{56} = (C_{19}H_{14})_4$ (?). Das Molekulargewicht wurde in 4-Brom-toluol und 1.4-Dichlor-benzol kryoskopisch bestimmt (GOMBERG, NISHIDA, *Am. Soc.* **45**, 201). — *B.* Beim Erhitzen von 2-Benzyloxy-tritylchlorid im Kohlendioxyd-Strom auf 140—150° unter Ausschluß von Luft (G., N.). — Gelbliches Pulver (aus Alkohol + Äther). F: 126—129°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Essigester, schwer in Alkohol und Essigsäure.

α-Brom-2-methoxy-triphenylmethan, 2-Methoxy-triphenylbrommethan, 2-Methoxy-tritylbromid $C_{20}H_{17}OBr = (C_6H_5)_2CBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer mit Calciumbromid versetzten Lösung von 2-Methoxy-triphenylcarbinol in Benzol mit Bromwasserstoff (GOMBERG, NISHIDA, *Am. Soc.* **45**, 202). — F: 127—128°. Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit dunkelroter Farbe. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: G., N., *Am. Soc.* **45**, 206.

α-Jod-2-methoxy-triphenylmethan, 2-Methoxy-triphenyljodmethan, 2-Methoxy-trityljodid $C_{20}H_{17}OI = (C_6H_5)_2CI\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf 2-Methoxy-triphenylmethyl (S. 703) in Benzol unter Luftabschluß; wurde nur in Lösung erhalten (GOMBERG, NISHIDA, *Am. Soc.* **45**, 203). — Die Lösung in Benzol liefert mit Anilin α-Anilino-2-methoxy-triphenylmethan.

2-Methylmercapto-triphenylmethan $C_{20}H_{18}S = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Methylmercapto-triphenylcarbinol mit wenig Zinkstaub in siedendem Eisessig (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] 107, 365). — Tafeln (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig und Äther, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Eisessig färbt sich mit konz. Schwefelsäure, besonders beim Erwärmen, gelblichgrün.

Dimethyl-[2-benzhydryl-phenyl]-sulfoniumhydroxyd $C_{21}H_{22}OS = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot S(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus 2-Methylmercapto-triphenylmethan beim Erwärmen mit überschüssigem Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] 107, 359, 366). — Das Jodid spaltet sehr schnell Methyljodid ab. — Methylschwefelsaures Salz $C_{21}H_{21}S\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

2-Äthylmercapto-triphenylmethan $C_{21}H_{20}S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Äthylmercapto-triphenylcarbinol mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (BRAND, STEIN, *J. pr.* [2] **108**, 25). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 52°. — Zeigt dieselben Eigenschaften wie 2-Methylmercapto-triphenylmethan.

5-Chlor-2-methylmercapto-triphenylmethan $C_{20}H_{17}ClS = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3Cl^5(S \cdot CH_3)^2$. *B.* Bei der Reduktion von 5-Chlor-2-methylmercapto-triphenylcarbinol mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 13). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98°.

Dimethyl-[4-chlor-2-benzhydryl-phenyl]-sulfoniumhydroxyd $C_{21}H_{21}OClS = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3Cl \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erwärmen von 5-Chlor-2-methylmercapto-triphenylmethan mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 14). — Jodid. Käsiger Niederschlag, der sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Methyljodid schnell zersetzt. — Methylschwefelsaures Salz $C_{21}H_{20}ClS \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 186—187°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol.

α-Chlor-2-methylmercapto-triphenylmethan, 2-Methylmercapto-triphenylchlormethan $C_{20}H_{17}ClS = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 2-Methylmercapto-triphenylcarbinol in absol. Äther mit Chlorwasserstoff (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] **107**, 366). — Nadeln (aus Äther). F: 126°. Mäßig löslich in Äther. — Ist im festen Zustand beständig; liefert in Lösung, namentlich unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit, unter Abspaltung von Chlorwasserstoff 2-Methylmercapto-triphenylcarbinol zurück. — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff mit grüner Farbe. Die Lösung in Chloroform gibt mit Eisenchlorid oder mit Zinn(IV)-chlorid dunkelgrüne, fast schwarze Additionsverbindungen, die sich an der Luft sofort zersetzen.

α-Chlor-2-äthylmercapto-triphenylmethan, 2-Äthylmercapto-triphenylchlormethan $C_{21}H_{19}ClS = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 2-Äthylmercapto-triphenylcarbinol in absol. Äther (BRAND, STEIN, *J. pr.* [2] **108**, 20, 25). — Nadeln (aus Äther). F: 117°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Chlorwasserstoffentwicklung mit grüner Farbe.

5.α-Dichlor-2-methylmercapto-triphenylmethan, 5-Chlor-2-methylmercapto-triphenylchlormethan $C_{20}H_{16}Cl_2S = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_3Cl^5(S \cdot CH_3)^2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 5-Chlor-2-methylmercapto-triphenylcarbinol in absol. Äther (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 14). — Nädelchen. Zersetzt sich bei 114° und schmilzt bei 128°. Löst sich in Eisessig + konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe (B., G., *J. pr.* [2] **108**, 2). — Liefert beim Behandeln mit Alkohol die Ausgangsverbindung zurück.

2. ***4-Oxy-triphenylmethan, 4-Benzhydryl-phenol*** $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 712; E I 348). *B.* Beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen Diphenylchlormethan und Phenol auf 110°, zweckmäßig bei Gegenwart von Zinkchlorid (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 799). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Diphenylbrommethan und Phenol auf dem Wasserbad (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2247). Aus Benzhydrol und Phenol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unterhalb 25° (HUSTON, LEWIS, GROTEMUT, *Am. Soc.* **49**, 1367). Bei der Hydrierung von 4-Oxy-triphenylcarbinol in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd in Cyclohexan bei 220° unter 80—100 Atm. Anfangsdruck (IPATJEW, DOLGOW, *C. r.* **185**, 1484; *Bl.* [4] **43**, 245; Ж. **60**, 510). — Prismen mit 1 C_6H_6 (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 81—82° (B., K.); schmilzt lösungsmittelfrei bei 111° (VAN A.), 112° (B., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther (B., K.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Äther: ANDERSON, GOMBERG, *Am. Soc.* **50**, 205; A., *Am. Soc.* **51**, 1890, 1895. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd in Cyclohexan bei 270—275° unter 80—100 Atm. Anfangsdruck Tricyclohexylmethan (I., D.). Bei der Einw. von Brom in Eisessig erhält man 3.5-Dibrom-4-oxy-triphenyl-methan (VAN A.). Liefert beim Erhitzen mit Diphenylchlormethan 2.4.6-Tribenzhydryl-phenol (VAN A.).

4-Methoxy-triphenylmethan, 4-Benzhydryl-anisol $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 713; E I 348). *B.* Durch Kochen von Diphenyl-[4-methoxy-phenyl]-acetaldehyd mit alkoh. Kalilauge (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **29**, 457). — F: 64—65°.

4-Äthoxy-triphenylmethan, 4-Benzhydryl-phenetol $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 713). *B.* Aus 4-Oxy-triphenylmethan und Äthyljodid in Natriumäthylat-Lösung (HUSTON, LEWIS, GROTEMUT, *Am. Soc.* **49**, 1367). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70—71°.

4-Phenoxy-triphenylmethan, 4-Benzhydryl-diphenyläther $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 4-Phenoxy-benzophenon in Äther und Reduktion des nicht isolierten 4-Phenoxy-triphenylcarbinols mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **117**, 357). — Krystalle (aus Benzol + Eisessig). F: 138—140°.

4-Benzyloxy-triphenylmethan $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Benzyloxy-triphenylcarbinol mit Zinkstaub und Eisessig (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 212). Bei der Einw. von Sonnenlicht auf 4-Benzyloxy-triphenylmethyl in Benzol (G., B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116,5°.

4.4'-Dibenzhydryl-diphenyläther $C_{38}H_{30}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von 4.4'-Bis-[diphenylchlormethyl]-diphenyläther mit Zinkstaub in heißem Eisessig (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **117**, 357). — Krystalle mit 2 C_6H_6 (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt benzolhaltig bei 85—90°, benzolfrei bei 167—168° unter Bräunung.

α-Chlor-4-methoxy-triphenylmethan, 4-Methoxy-triphenylchlormethan $C_{20}H_{17}OCl = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Methoxy-triphenylcarbinol mit Acetylchlorid in Äther (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 217). — Krystalle (aus Äther). F: 122°. Unlöslich in kaltem Äther. — Liefert beim Schütteln mit fein verteiltem Silber in Benzol 4-Methoxy-triphenylmethyl. Gibt mit Eisenchlorid, Zinkchlorid, Quecksilber(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid rote Doppelsalze. — $C_{20}H_{17}OCl + ZnCl_2$. Rote Krystalle. — $C_{20}H_{17}OCl + FeCl_3$. Rote Krystalle.

α-Chlor-4-benzyloxy-triphenylmethan, 4-Benzyloxy-triphenylchlormethan $C_{26}H_{21}OCl = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Sättigen einer mit Calciumchlorid versetzten Lösung von 4-Benzyloxy-triphenylcarbinol in Benzol mit Chlorwasserstoff (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 212). — Krystalle (aus Äther). F: 77°. — Liefert beim Schütteln mit fein verteiltem Silber in Benzol unter Luftabschluß 4-Benzyloxy-triphenylmethyl. Die Lösung in Benzol gibt mit Eisenchlorid, Zinkchlorid, Quecksilber(II)-chlorid oder Zinn(IV)-chlorid in Essigester rote Doppelsalze. — $C_{26}H_{21}OCl + SnCl_4$. Rote Krystalle. — $C_{26}H_{21}OCl + FeCl_3$. Rote Krystalle.

4.4'-Bis-[diphenylchlormethyl]-diphenyläther, 4.4'-Bis-[α-chlor-benzhydryl]-diphenyläther $C_{38}H_{28}OCl_2 = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CCl(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von 4.4'-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-diphenyläther in Äther mit Chlorwasserstoff (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **117**, 354). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Zersetzt sich langsam bei ca. 120°, stürmisch bei ca. 165°. Löst sich farblos in kaltem, orangerot in heißem Eisessig und krystallisiert beim Erkalten unverändert wieder aus. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot.

α-Brom-4-methoxy-triphenylmethan, 4-Methoxy-triphenylbrommethan $C_{20}H_{17}OBr = (C_6H_5)_2CBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Methoxy-triphenylcarbinol mit Acetylbromid in Äther (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 218). — Krystalle (aus Äther). F: 143°.

α-Brom-4-benzyloxy-triphenylmethan, 4-Benzyloxy-triphenylbrommethan $C_{26}H_{21}OBr = (C_6H_5)_2CBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Acetylbromid auf 4-Benzyloxy-triphenylcarbinol in heißem Benzol (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 212). — Nadeln (aus absol. Äther). F: 90°.

4.4'-Bis-[diphenylbrommethyl]-diphenyläther, 4.4'-Bis-[α-brom-benzhydryl]-diphenyläther $C_{38}H_{28}OBr_2 = (C_6H_5)_2CBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CBr(C_6H_5)_2$. *B.* Analog 4.4'-Bis-[diphenylchlormethyl]-diphenyläther (s. o.) (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **117**, 355). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Sintert bei 182° unter Rotfärbung und schmilzt bei 193° unter Zersetzung. — Färbt sich am Licht rot.

3.5-Dibrom-4-oxy-triphenylmethan $C_{19}H_{14}OBr_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_2Br_2^{3.5}(OH)^4$ (H 713). *B.* Aus 4-Oxy-triphenylmethan durch Einw. von Brom in Eisessig (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 801). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130°.

α-Jod-4-methoxy-triphenylmethan, 4-Methoxy-triphenyljodmethan $C_{20}H_{17}OI = (C_6H_5)_2CI \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf 4-Methoxy-triphenylmethyl in Benzol; wurde nur in Lösung erhalten (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 219). — Gibt mit Anilin in Benzol α-Anilino-4-methoxy-triphenylmethan.

α-Jod-4-benzyloxy-triphenylmethan, 4-Benzyloxy-triphenyljodmethan $C_{26}H_{21}OI = (C_6H_5)_2CI \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf 4-Benzyloxy-triphenylmethyl in Benzol; wurde nur in Lösung erhalten (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 213). — Die Lösung in Benzol färbt sich an der Luft rasch dunkel unter Abscheidung von Jod. Liefert mit Anilin α-Anilino-4-benzyloxy-triphenylmethan.

3-Nitro-4-methoxy-triphenylmethan $C_{20}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)^4(NO_2)^3$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-4-methoxy-triphenylcarbinol mit wasserfreier Ameisensäure und Natriumformiat (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 21). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 121—122°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasserzusatz nicht wieder gefällt.

α-Chlor-3-nitro-4-methoxy-triphenylmethan, 3-Nitro-4-methoxy-triphenyl-chlormethan $C_{20}H_{16}O_3NCl = (C_6H_5)_2CCl\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot NO_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 3-Nitro-4-methoxy-triphenylcarbinol in Äther (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 18). — Schwach hygroskopische Prismen (aus Ligroin). F: 88—89°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Ligroin. Die Lösung in kaltem Eisessig ist farblos, wird aber nach Zugabe einiger Tropfen rauchender Salzsäure beim Erwärmen gelbgrün. — Bei 3-stdg. Erhitzen auf 180° erhält man 3-Nitro-fuchson (Syst. Nr. 657) und Methylchlorid.

5-Brom-3-nitro-4-oxy-triphenylmethan $C_{19}H_{14}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 5-Brom-3-nitro-4-oxy-triphenylcarbinol mit wasserfreier Ameisensäure und Natriumformiat (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 25). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). F: 116—118°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in Ligroin, fast unlöslich in Petroläther.

$(C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)(Br)\cdot OH$ [Formel: NO_2 und Br am Ring, OH]

4-Methylmercapto-triphenylmethan $C_{20}H_{18}S = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Methylmercapto-triphenylcarbinol mit Zinkstaub und Eisessig (BISTRZYCKI, KUBA, *Helv.* 4, 973). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 68—69°. Leicht löslich in kaltem Benzol sowie in warmem Ligroin, Alkohol und Eisessig. Gibt bei längerem Schütteln oder Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine intensive rote Färbung.

α-Chlor-4-methylmercapto-triphenylmethan, 4-Methylmercapto-triphenyl-chlormethan $C_{20}H_{17}ClS = (C_6H_5)_2CCl\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 4-Methylmercapto-triphenylcarbinol in absol. Äther (BISTRZYCKI, KUBA, *Helv.* 4, 974). — Tafeln. F: 88,5—89,5° (BI., K.). — Geht beim Erhitzen im Kohlendioxyd-Strom auf ca. 260° in eine braunschwarze, klebrige Masse über (BI., K.). — $C_{20}H_{17}ClS + SnCl_4$. Blaustichigrote, metallisch glänzende Masse (BRAND, VOGT, *J. pr.* [2] **107**, 388).

4.4'-Bis-[diphenylchlormethyl]-diphenylsulfid, 4.4'-Bis-[α-chlor-benzhydryl]-diphenylsulfid $C_{38}H_{28}Cl_2S = (C_6H_5)_2CCl\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CCl(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Dibenzoyl-diphenylsulfid mit Phenylmagnesiumbromid in Benzol und Umsetzen des entstandenen Carbinols mit Chlorwasserstoff in Acetanhydrid (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **124**, 115). — Rötliche Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei ca. 162—163°, bei sehr raschem Erhitzen bei 175°. Die Lösung in heißem Eisessig ist violettrot; beim Erkalten geht die Farbe zurück, tritt aber beim Erhitzen wieder auf. — Bei der Einw. von feinverteiltem Silber in Toluol entsteht ein in kaltem Toluol mit orangegelber Farbe lösliches Radikal.

4.4'-Bis-[diphenylchlormethyl]-diphenylselenid, 4.4'-Bis-[α-chlor-benzhydryl]-diphenylselenid $C_{38}H_{28}Cl_2Se = (C_6H_5)_2CCl\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot CCl(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Dibenzoyl-diphenylselenid mit Phenylmagnesiumbromid in Toluol und Umsetzen des entstandenen Carbinols mit Chlorwasserstoff in Acetanhydrid (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **124**, 118). — Krystalle (aus Eisessig). F: 152° (Zers.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure grünlichblau, in heißem Eisessig dunkelblau und in kaltem Eisessig farblos. Beim Versetzen der Lösung in Eisessig mit Schwefelsäure oder Überchlorsäure in der Kälte tritt Blaufärbung auf.

3. ***α-Oxy-triphenylmethan, Triphenylcarbinol***, Tritanol, Tritol $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_3C\cdot OH$ (H 713; E I 349).

Bildung.

Durch Einw. von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Trichlormethansulfochlorid (E II 3, 16) in Benzol (BATTEGAY, KERN, *Bl.* [4] **41**, 45). Beim Schütteln einer Lösung von Brombenzol in Benzol mit Natrium in einer Kohlenoxyd-Atmosphäre (SCHLUBACH, GOES, *B.* **55**, 2898). Neben anderen Produkten bei längerem Erhitzen von Phenyl-benzhydryläther mit Natrium im Rohr auf 100° und nachfolgendem Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Äther, Alkohol und Wasser (SCHORIGIN, *B.* **59**, 2512). Durch Einw. von Alkohol auf das Reaktionsprodukt aus Benzpinakon-diphenyläther und Natrium in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 39). Bei Einw. von Brombenzol auf das Reaktionsprodukt aus Benzaldehyd und Natrium in Äther unter Stickstoff (BLICKE, *Am. Soc.* **46**, 2569). Beim Aufbewahren von Benzoesäurephenylester mit Brombenzol und Natrium in Äther unter Stickstoff und Zersetzen mit Eiswasser (BL., *Am. Soc.* **47**, 238). Durch Kochen von Benzoylchlorid mit überschüssigem Benzol in Gegenwart von Chrompulver (CHAKRABARTY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 516; *C.* **1929** I, 501). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Kohlenoxyd auf Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol bei Gegenwart von Chrom(III)-chlorid (JOB, CASSAL, *Bl.* [4] **41**, 817). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Tetrachlorkohlenstoff mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und folgenden Zer-

setzen mit Eiswasser (BINAGHI, G. 53, 885). Aus Benzoesäure und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (PETERS, Mitarb., Am. Soc. 47, 452). Zur Bildung durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzoesäuremethylester bzw. -äthylester vgl. BOYD, HATT, Soc. 1927, 907; GILMAN, MCCRACKEN, R. 46, 468. Triphenylcarbinol wurde auch bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzoesäureallylester (GILMAN, ROBINSON, Bl. [4] 45, 640), Benzoylchlorid (GI., FOTHERGILL, PARKER, R. 48, 749, 750), Benzoylcyanid (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, Am. Soc. 42, 2373; DE COSTER, Bl. Acad. Belgique [5] 11, 661; C. 1926 I, 3146), Dibenzoylperoxyd (GI., ADAMS, Am. Soc. 47, 2818), Monothiobenzoesäure-S-äthylester (HEPWORTH, CLAPHAM, Soc. 119, 1196; GI., ROBINSON, BEABER, Am. Soc. 48, 2717), Oxamidsäureäthylester (MCKENZIE, DUFF, B. 60, 1340), Cyanameisensäuremethylester (FINGER, GAUL, J. pr. [2] 111, 58), Cyanameisensäureäthylester (McK., D., B. 60, 1341), Kohlensäurediphenylester (GI., VERNON, Am. Soc. 48, 1065) oder Thiokohlensäure-O.S-diäthylester (HE., CL., Soc. 119, 1196) erhalten.

In quantitativer Ausbeute bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf Triphenylchlormethan oder Triphenylfluormethan in Aceton (BLICKE, Am. Soc. 46, 1518). Entsteht auch beim Kochen von Triphenylfluormethan mit Natronlauge, Silbernitrat-Lösung oder Essigsäure (BL.). Durch Einw. von Kalium-Natrium-Legierung auf Bis-triphenylmethyl-peroxyd in absol. Äther bei Zimmertemperatur und folgendes Zersetzen mit Wasser (ZIEGLER, THIELMANN, B. 56, 1742). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Nitrosobenzol auf Triphenylmethyl in Benzol in Kohlendioxyd-Atmosphäre (GOLDSCHMIDT, CHRISTMANN A. 442, 250). Neben wenig Triphenylmethan bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf eine konz. Lösung von triphenylessigsaurem Natrium in verd. Alkohol (JAEGER, BERGER, R. 41, 76, 80; JAE., Soc. 119, 2074).

Beim Hydrieren von N.N-Bis-[4-nitro-phenyl]-O-triphenylmethyl-hydroxylamin (Syst. Nr. 1932) in Gegenwart von Palladiumschwarz (WIELAND, ROTH, B. 53, 229). Aus Natriumtriphenylmethandiazotat $(C_6H_5)_3C\cdot N:N\cdot O\cdot Na$ in Äther durch Einw. von Alkohol (SCHLENK, BERGMANN, A. 464, 3).

Physikalische Eigenschaften.

Röntgenogramm: MARK, NOETHLING, Z. Kr. 65, 445. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, Ph. Ch. 102, 329. F: 164,2° (korr.) (DITTMAR, J. phys. Chem. 33, 535), 163° (JAEGER, BERGER, R. 41, 80), 161,5° (HEPWORTH, CLAPHAM, Soc. 119, 1196). D_4^0: 1,199 (ZIEGLER, DITZEL, A. 473, 208). Unlöslich in Petroläther (BINAGHI, G. 53, 885). Kryoskopisches Verhalten in konz. Schwefelsäure: HANTZSCH, B. 55, 964. Thermische Analyse von binären Systemen mit Triphenylcarbinol s. in der folgenden Tabelle. Thermische Analyse

Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Eutektika				Additionelle Verbindungen	
	Temperatur °	Gew.-% Triphenylcarbinol	Temperatur °	Gew.-% Triphenylcarbinol	Zusammensetzung (Carbinol : Komponente)	Temperatur °
Schwefelsäure [1]					1:4	
1.2-Dinitro-benzol [2]	102	33				
1.3-Dinitro-benzol [2]	82	18				
1.4-Dinitro-benzol [2]	132	36				
1.3.5-Trinitro-benzol [2]	133 [a]	48	112 [b]	15	2:3	134,5
2.4-Dinitro-toluol [2]	65	12				
2.4.6-Trinitro-toluol [2]	76	8				
Naphthalin [4]	69	30				
Triphenylmethan [4]	78	17				
2-Nitro-phenol [2]	41	10				
3-Nitro-phenol [2]	85 [c]	40	84 [b]	30	1:2(?)	inhomogen
4-Nitro-phenol [2]	97	37				
2.4-Dinitro-phenol [4]	100	19				
Pikrinsäure [3]	122 [a]	67	110 [b]	23	1:1	138,5
Pyrogallol [2]	65 [a]	70	76 [b]	49	2:3	97
Chinon [3]	93	61				
m-Phenylendiamin [2]	59,5	10				
p-Phenylendiamin [2]	118	67				

a) Eutektikum von Triphenylcarbinol mit additioneller Verbindung. — b) Eutektikum von Komponente mit additioneller Verbindung. — c) Umwandlungspunkt.

1) DITTMAR, J. phys. Chem. 33, 547. — 2) KREMANN, HOHL, MÜLLER, M. 42, 202, 204 208, 210. — 3) KR., Mitarb., M. 43, 298. — 4) KR., Mitarb., M. 43, 325, 329, 331.

des ternären Systems mit Chinon und Nitrobenzol: KREMANN, Mitarb., *M.* **43**, 298. Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, S. 16; *C.* **1928** I, 166. Kontaktwinkel mit Wasser und Luft: NIETZ, *J. phys. Chem.* **32**, 261.

Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: HANTZSCH, *B.* **55**, 957; ORNDORFF, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 1543; in Äther: HA., *B.* **54**, 2582; ANDERSON, *Am. Soc.* **50**, 209; **51**, 1890, 1895. Absorptionsspektrum der Lösung in Schwefelsäure im Sichtbaren und im Ultraviolett: HA., *B.* **54**, 2582, 2608; **55**, 957; ORNDORFF, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 1551. Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig + konz. Salzsäure: BRAND, *J. pr.* [2] **109**, 8. Über die Konstitution der beim Lösen von Triphenylcarbinol in Säuren entstehenden farbigen Verbindungen vgl. die Literaturhinweise S. 693. Die gelben Lösungen von Triphenylcarbinol in Schwefelsäure (D: 1,845) und Schwefelsäure (D: 1,835) zeigen gleiche Farbintensität (HANTZSCH, *B.* **54**, 2592). Die schwefelsauren Lösungen werden durch ausreichende Mengen Äther entfärbt (HA., *B.* **54**, 2595). Wasserstoffionen-Aktivität der gelben Lösungen in Eisessig-Schwefelsäure: CONANT, HALL, *Am. Soc.* **49**, 3065. Zur titrimetrischen Bestimmung der relativen „Basizität" nach BAEYER, VILLIGER (*B.* **35** [1902], 3019) vgl. a. SKRAUP, FREUNDLICH, *B.* **55**, 1075, 1079; BRAND, *J. pr.* [2] **109**, 32; BR., PABST, *J. pr.* [2] **120**, 203; zur colorimetrischen Bestimmung vgl. ZIEGLER, BOYE, *A.* **458**, 239. Gemische von Triphenylmethyl mit Triphenylcarbinol in konz. Schwefelsäure + Eisessig geben reproduzierbare Potentiale (CONANT, SMALL, TAYLOR, *Am. Soc.* **47**, 1960).

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Triphenylcarbinol gibt bei der Hydrierung in Cyclohexan bei Gegenwart von Nickel(III)-oxyd unter 80—100 Atm. Druck bei 275° Dicyclohexyl, Dicyclohexylmethan und Tricyclohexylmethan (IPATJEW, DOLGOW, *C. r.* **183**, 304; *Bl.* [4] **39**, 1457; Ж. **58**, 1025). Beim Leiten über platinierte Kohle im Wasserstoffstrom bei 150—180° entsteht die labile Form, beim Leiten über aktive Kohle bei 300° die stabile Form des Triphenylmethans (ZELINSKY, GAWERDOWSKAJA, *B.* **61**, 1049). Wird in konz. Salzsäure bei Gegenwart von Zinkchlorid oder in 95%iger Schwefelsäure sowie in Eisessig durch Vanadin(II)-chlorid zu Triphenylmethyl reduziert (CONANT, SLOAN, *Am. Soc.* **45**, 2471; CO., SMALL, TAYLOR, *Am. Soc.* **47**, 1972). Reduktion mit alkoh. Chrom(II)-chlorid-Lösung: CO., CUTTER, *Am. Soc.* **48**, 1025. Über Bildung von Triphenylmethan beim Erhitzen von Triphenylcarbinol mit konz. Salzsäure im Rohr auf 145° vgl. GILMAN, KIRBY, KINNEY, *Am. Soc.* **51**, 2259. Geringe Mengen Triphenylmethan entstehen auch beim Erhitzen mit einem Gemisch aus Eisessig und Schwefelsäure auf 100° (SCHORIGIN, *B.* **60**, 2375).

Versuche zur Nitrierung durch Einw. von konz. Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure: VORLÄNDER, *B.* **58**, 1901. Geschwindigkeit der Reaktion von Triphenylcarbinol mit Chlorwasserstoff, Essigsäure und Trichloressigsäure in Benzol-Lösung im Rohr bei 100°: PETRENKO-KRITSCHENKO, BOGATSKY, LUBMAN, *Ph. Ch.* **115**, 298; Ж. **58**, 217; mit Chlorwasserstoff in Benzol bei 15°: P.-K., *B.* **61**, 850; Ж. **61**, 36. Bei der Einw. von Phosphortrichlorid, zuletzt auf dem Wasserbad, erhält man Triphenylmethyl-phosphonsäure-dichlorid sowie geringe Mengen Triphenylmethyl-phosphonsäure und Triphenylchlormethan (BOYD, CHIGNELL, *Soc.* **123**, 815; BOYD, SMITH, *Soc.* **125**, 1479; A. E. ARBUSOW, B. A. ARBUSOW, Ж. **61**, 217; *C.* **1929** I, 2979; vgl. HATT, *Soc.* **1933**, 776). Die Einw. von Phosphorigsäure-äthylester-dichlorid führt zur Bildung von Triphenylmethyl-phosphonsäure-äthylester-chlorid $(C_6H_5)_3C\cdot P(:O)(Cl)\cdot O\cdot C_2H_5$ (Syst. Nr. 2291) (AR., AR., Ж. **61**, 245, 251; HATT, *Soc.* **1933**, 782).

Beim Kochen der Kaliumverbindung des Triphenylcarbinols mit Methyljodid in Benzol entsteht Methyl-triphenylmethyl-äther; verwendet man an Stelle von Methyljodid Äthyljodid, so entstehen Äthylen und Triphenylcarbinol (BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1968). Bei Einw. von Triphenylchlormethan auf Triphenylcarbinol-Kalium in Benzol und folgendem Kochen des Reaktionsprodukts mit Aceton und verd. Natronlauge erhält man 4-Oxy-triphenylcarbinol (BL., *Am. Soc.* **45**, 1969). Wird bei der Einw. von Äther in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Triphenylmethan übergeführt (NORRIS, YOUNG, *Am. Soc.* **46**, 2582).

Bei der Einw. von Triphenylcarbinol auf Phenol in Eisessig + konz. Schwefelsäure erhielten BAEYER, VILLIGER (*B.* **35** [1902], 3018) und ZINCKE, WUGK (*A.* **363** [1908], 288) 4-Oxy-tetraphenylmethan (vgl. a. HARDY, *Soc.* **1929**, 1000, 1004); diese Verbindung erhält man auch durch direktes Kochen der Komponenten in Abwesenheit von Säuren (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 634). Analog Phenol reagieren Anisol (BAE., V.; vgl. HARDY), Phenetol (HARDY), o-Kresol (SCHORIGIN, *B.* **60**, 2376; vgl. BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 636), Methyl-o-tolyl-äther (BOYD, HARDY), Äthyl-o-tolyl-äther (HARDY), m-Kresol (SCHO.; vgl. BOYD, HARDY), Brenzcatechin (Z., W.; HARDY), Guajacol, Veratrol, Resorcin, Pyrogallol, Pyrogalloltrimethyläther, Thymol und β-Naphthol (HARDY). Triphenylcarbinol reagiert mit Resorcindimethyläther bei Gegenwart von Eisessig + konz. Schwefelsäure unter Bildung von 2.4-Dimethoxy-tetraphenylmethan und 4.6-Dimethoxy-1.3-bis-triphenylmethyl-benzol; bei analoger Reaktion mit α-Naphthol erhält man 4-Trityl-naphthol-(1) und 2.4-Ditrityl-naphthol-(1) (HARDY, *Soc.* **1929**, 1004, 1006). Bei der Reaktion von Triphenylcarbinol mit 2-Chlor-

oder 2-Brom-phenol erhält man außer 3-Chlor- bzw. 3-Brom-4-oxy-tetraphenylmethan Triphenylmethan und Oxydationsprodukte der Halogenphenole (HARDY). Methyl- und Äthyl-p-tolyl-äther, 3-Chlor-phenol und 4-Chlor-phenol sowie Hydrochinondimethyläther (HARDY) reduzieren Triphenylcarbinol zu Triphenylmethan. Aus p-Kresol und Triphenylcarbinol entsteht bei Gegenwart von Eisessig + konz. Schwefelsäure in der Kälte außer Triphenylmethan und geringen Mengen einer krystallinen Verbindung vom Schmelzpunkt 245—247° (SCHORIGIN, *B.* **60**, 2377) ein amorphes Produkt, das bei 100—110° unter Gasentwicklung schmilzt (HARDY, *Soc.* **1929**, 1007); in der Wärme bildet sich außer Triphenylmethan eine amorphe, bei 300° noch nicht geschmolzene Verbindung $(C_7H_6O)_x$ (vielleicht polymeres p-Benzochinonmethid) (SCHO.). 2-Nitro-phenol, 4-Nitro-phenol, 2-Nitro-anisol, 4-Nitro-anisol, 2.4.6-Trichlor- und 2.4.6-Tribrom-anisol, Pikrinsäure, Salicylsäure und Salicylsäuremethylester reagieren bei Gegenwart von Eisessig-Schwefelsäure nicht mit Triphenylcarbinol (HARDY, *Soc.* **1929**, 1001). Beim Kochen von Salicylsäuremethylester mit Triphenylcarbinol in Abwesenheit eines Katalysators erhält man 4-Oxy-tetraphenylmethan-carbonsäure-(3)-methylester (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 634). Bei der Einw. von Triphenylcarbinol-Kalium auf Triphenylmethylschwefelchlorid in Benzol an der Luft wurden Triphenylcarbinol und Bis-triphenylmethyl-peroxyd isoliert (BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1969).

Beim Kochen von Triphenylcarbinol mit salzsaurem o-Toluidin und Eisessig erhält man 4-Amino-3-methyl-tetraphenylmethan (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 502; vgl. BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 632; HARDY, *Soc.* **1929**, 1008). Durch Kochen mit 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol in Eisessig erhält man 2.4-Dimethyl-5-triphenylmethyl-3-acetyl-pyrrol (H. FISCHER, LUCKMANN, *H.* **115**, 90). Veresterung von Triphenylcarbinol mit Arsonoessigsäure: ENGLUND, *J. pr.* [2] **124**, 204. Setzt man Triphenylcarbinol mit Äthylmagnesiumjodid in Äther um und kocht das Reaktionsprodukt mit Äthylacetat, so entsteht in geringer Menge Äthyltriphenylmethyl-äther (STADNIKOW, *B.* **57**, 4).

Triphenylcarbinol wird nach Verfütterung an Kaninchen zu einem geringen Teil unverändert im Harn ausgeschieden (MIRIAM, WOLF, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **71**, 698).

Salze und additionelle Verbindungen des Triphenylcarbinols.

Kaliumverbindung des Triphenylcarbinols. *B.* Bei der Einw. von Kalium auf Triphenylcarbinol in siedendem Xylol in Stickstoff-Atmosphäre (BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1968). Krystalle mit ca. 1 Mol Xylol, die an der Luft zu einem Pulver zerfallen. Verliert das Xylol beim Erhitzen unter 20 mm Druck auf 220°. — $C_{19}H_{15}\cdot O\cdot MgBr$. *B.* Aus Triphenylcarbinol und Äthylmagnesiumbromid (GILMAN, SCHULZE, *R.* **47**, 756). Aus Benzoesäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (G., PARKER, *Am. Soc.* **46**, 2826). Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid in Äther + Benzol und nachfolgender Hydrolyse mit verd. Säure oder Ammoniumchlorid-Lösung Triphenylcarbinol (G., SCH.). Beim Behandeln mit Benzylbromid in Äther + Toluol und nachfolgender Hydrolyse erhält man Triphenylmethan (G., SCH.). Wird von Diäthylsulfat nicht angegriffen (G., SCH.). Reaktion mit Phenylisocyanat: G., SCH. — $C_{19}H_{16}O + 2SnCl_4$. Orangegelber Niederschlag. Wird durch Salzlösung und durch Luftfeuchtigkeit zersetzt (WELTZIEN, MICHEEL, HESS, *A.* **433**, 262).

Über additionelle Verbindungen des Triphenylcarbinols vgl. S. 687, Tabelle.

Funktionelle Derivate des Triphenylcarbinols.

a) Äther des Triphenylcarbinols.

α-Methoxy-triphenylmethan, Methyl-triphenylmethyl-äther, Methyltritytläther, Triphenylcarbinol-methyläther $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_3$ (H 716; E I 350). *B.* Das Additionsprodukt mit 1 Mol Chlorwasserstoff (s. u.) entsteht bei der Einw. von Methanol auf Triphenylchlormethan in trocknem Aceton (REBEK, KRAMARSIC, *B.* **62**, 484). α-Methoxy-triphenylmethan entsteht beim Kochen der Kaliumverbindung des Triphenylcarbinols mit Methyljodid in Benzol (BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1968). Beim Aufbewahren von α-Isopropyloxy-triphenylmethan mit 0,1%iger methylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur (HELFERICH, SPEIDEL, TOELDTE, *B.* **56**, 767). Durch Kochen von Triphenylmethyl-phosphonsäure-dichlorid (Syst. Nr. 2292) mit Methanol (HATT, *Soc.* **1929**, 2422; **1933**, 776). Konnte aus Phenylmagnesiumbromid und Benzoesäuremethylester nach STADNIKOW (Ж. **47**, 2040; *B.* **57**, 5) von BOYD, HATT (*Soc.* **1927**, 904) nicht wieder erhalten werden; das Produkt von STADNIKOW war vermutlich Äthyl-triphenylmethyl-äther (BOYD, H.). — F: 82—83° (HATT), 83° (HE., SP., T.). — $C_{20}H_{18}O + HCl$. Hellgelbe Blättchen. F: 79° (REBEK, KRAMARSIC). Verändert sich an der Luft bald unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

α-Äthoxy-triphenylmethan, Äthyl-triphenylmethyl-äther, Äthyltritytläther, Triphenylcarbinol-äthyläther $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 716; E I 350). *B.* Beim

Kochen von Triphenylchlormethan mit Natriumäthylat-Lösung (NORRIS, YOUNG, *Am. Soc.* **46**, 2582). Aus dem durch Einw. von Wasser auf eine Lösung von Triphenylchlormethan in Pyridin entstandenen Reaktionsprodukt (Syst. Nr. 3051) durch Umkrystallisieren aus Alkohol (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* **58**, 882; vgl. HE., DEHN, *B.* **58**, 1605; HE., SIEBER, *B.* **59**, 600; REBEK, KRAMARSIC, *B.* **62**, 486; RE., *B.* **62**, 2508; HANTZSCH, BURAWOY, *B.* **63** [1930], 1189 Anm. 18). Bei der Einw. von Triphenylbrommethan in Benzol auf das Natriumsalz des Phosphorigsäure-diäthylesters in absol. Alkohol (A. E. ARBUSOW, B. A. ARBUSOW, *B.* **62**, 1876; Ж. **61**, 1929). Neben viel Triphenylcarbinol bei der Einw. von Diäthylsulfat auf das Reaktionsprodukt aus Phenylmagnesiumbromid und Benzophenon in Äther (GILMAN, HOYLE, *Am. Soc.* **44**, 2623). Durch Kochen von Triphenylmethyl-phosphonsäure-dichlorid (Syst. Nr. 2292) mit absol. Alkohol (BOYD, CHIGNELL, *Soc.* **123**, 816; HATT, *Soc.* **1929**, 2421; **1933**, 776). — Krystalle (aus Petroläther). F: 81,3° (NORRIS, YOUNG, *Am. Soc.* **46**, 2582), 82—83° (SCHORIGIN, *B.* **59**, 2506). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol und Äther: ANDERSON, *Am. Soc.* **50**, 210; in Äther: HANTZSCH, *B.* **54**, 2582. Zersetzt sich bei 300° unter Gasentwicklung (NORRIS, YOUNG, *Am. Soc.* **46**, 2582). Bei langsamer Destillation erfolgt Zerfall in Triphenylmethan und Acetaldehyd (N., Y.). Liefert mit Kalium in absol. Äther bei Zimmertemperatur Triphenylmethyl-kalium (ZIEGLER, THIELMANN, *B.* **56**, 1740). Bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff entsteht Triphenylchlormethan; in äther. Lösung erhält man Triphenylmethan und eine gummiartige Masse (N., Y.). Beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure entsteht Triphenylmethan (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 152).

α-Propyloxy-triphenylmethan, Propyltrityläther $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 716). *B.* Beim Aufbewahren von Propylalkohol und Triphenylchlormethan in trocknem Pyridin (HELFERICH, SPEIDEL, TOELDTE, *B.* **56**, 768). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 55°. Sehr leicht löslich in Äther, Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol, leicht in Eisessig und Petroläther, schwerer in Methanol und Alkohol, sehr schwer in Wasser.

α-Isopropyloxy-triphenylmethan, Isopropyltrityläther $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Aufbewahren von Isopropylalkohol und Triphenylchlormethan in trocknem Pyridin (HELFERICH, SPEIDEL, TOELDTE, *B.* **56**, 767). Beim Kochen von Triphenylchlormethan mit Natriumisopropylat-Lösung (NORRIS, YOUNG, *Am. Soc.* **46**, 2582). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111,7° (N., Y.), 113° (H., SP., T.). Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Äther, Essigester, Aceton, Chloroform und Ligroin, schwerer in Alkohol, Eisessig und Petroläther, sehr schwer bis unlöslich in Methanol und Wasser (H., SP., T.). — Zersetzt sich bei 270° unter Bildung von Aceton und Triphenylmethan (N., Y.). Wird bei 1-stdg. Kochen mit 1%iger methylalkoholischer Kalilauge nicht verändert (H., SP., T.). Liefert beim Aufbewahren in 0,1%iger methylalkoholischer Salzsäure Methyl-triphenylmethyl-äther und Isopropylalkohol (H., SP., T.).

α-Dichlorhydrin-triphenylmethyläther, [β.β'-Dichlor-isopropyl]-trityl-äther $C_{22}H_{20}OCl_2 = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus Triphenylchlormethan und α-Dichlor-hydrin in Pyridin bei 100° (FAIRBOURNE, COWDREY, *Soc.* **1929**, 135). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108—109°. Beständig gegen verd. Kalilauge.

α-Butyloxy-triphenylmethan, Butyltrityläther $C_{23}H_{24}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Triphenylchlormethan mit Natriumbutylat-Lösung (NORRIS, YOUNG, *Am. Soc.* **46**, 2582). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Triphenylmethan und Butyraldehyd.

α-n-Hexadecyloxy-triphenylmethan, Cetyltrityläther $C_{35}H_{48}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot [CH_2]_{15}\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren von Cetylalkohol mit Triphenylchlormethan in trocknem Pyridin (HELFERICH, SPEIDEL, TOELDTE, *B.* **56**, 768). — Täfelchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 40—41°. Sehr leicht löslich in Äther, Essigester, Chloroform, Petroläther, Ligroin und Benzol, leicht in Aceton, schwerer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer bis unlöslich in Methanol und Wasser.

α-Allyloxy-triphenylmethan, Allyltrityläther $C_{22}H_{20}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HELFERICH, SPEIDEL, TOELDTE, *B.* **56**, 768). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 76°. Sehr leicht löslich in Essigester, Chloroform, Äther und Benzol, leicht in Aceton, schwerer in Alkohol und Eisessig, schwer bis unlöslich in Methanol und Wasser.

α-Cyclohexyloxy-triphenylmethan, Cyclohexyltrityläther $C_{25}H_{26}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot C_6H_{11}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HELFERICH, SPEIDEL, TOELDTE, *B.* **56**, 768). — Prismen (aus Alkohol). F: 103°. Sehr leicht löslich in Äther, Essigester, Aceton und Chloroform, leicht in Eisessig und Benzol, schwer in Methanol, Alkohol, Petroläther und Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

α-Phenoxy-triphenylmethan, Phenyltrityläther $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot C_6H_5$ (H 716; E I 350). *B.* Durch Erhitzen von Phenol mit Triphenylchlormethan in trocknem

Pyridin auf dem Wasserbad (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* **58**, 882). Zur Bildung aus Triphenylchlormethan und Alkaliphenolat (H 6, 716) vgl. a. BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2254. — Prismen oder Täfelchen (aus Alkohol). F: 103° (H., M., J.; B., K.). — Wird beim Erhitzen auf 180° nicht verändert (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 288). Bei 2-stdg. Kochen in 1-Methyl-naphthalin unter Luftzutritt erfolgt völlige Zersetzung (ZIEGLER, THIELMANN, *B.* **56**, 1741). Beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 160° oder beim Leiten von wenig Chlorwasserstoff durch die geschmolzene Substanz bei 180° entsteht 4-Oxy-tetraphenylmethan (VAN A.). Liefert mit Kalium in absol. Äther bei Zimmertemperatur Triphenylmethyl-kalium (Z., TH., *B.* **56**, 1740).

α-[2.4.6-Tribrom-phenoxy]-triphenylmethan, [2.4.6-Tribrom-phenyl]-trityl-äther $C_{25}H_{17}OBr_3 = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Aus Triphenylchlormethan und Natrium-[2.4.6-tribrom-phenolat] in siedendem Benzol (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* **48**, 750). — Krystalle (aus Alkohol). F: 74—75°.

α-o-Kresoxy-triphenylmethan, o-Tolyl-trityl-äther $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Triphenylchlormethan beim Erwärmen mit o-Kresol in trocknem Pyridin oder, neben 4-Oxy-3-methyl-tetraphenylmethan (S. 726), beim Erwärmen mit Natrium-o-kresolat bei Gegenwart von überschüssigem o-Kresol zuerst in Äther, dann auf dem Wasserbad in Abwesenheit von Äther (SCHORIGIN, *B.* **59**, 2506). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113° (SCH.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol (SCH.). — Liefert bei längerem Erhitzen mit Natrium und Toluol im Rohr Triphenylmethan, o-Kresol und 4-Oxy-3-methyl-tetraphenylmethan (SCH., *B.* **59**, 2511); die letztgenannte Verbindung entsteht in besserer Ausbeute beim Erhitzen von o-Tolyl-trityl-äther mit Zinkchlorid auf 160° (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 290).

α-m-Kresoxy-triphenylmethan, m-Tolyl-trityl-äther $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Triphenylchlormethan und Natrium-m-kresolat analog der vorangehenden Verbindung (SCHORIGIN, *B.* **60**, 2372). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzin). F: 101°. Löst sich in 12 Tln. heißem Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Natrium und Toluol im Rohr auf ca. 100° Triphenylmethan und m-Kresol.

α-p-Kresoxy-triphenylmethan, p-Tolyl-trityl-äther $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylchlormethan mit p-Kresol in trocknem Pyridin (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 290; SCHORIGIN, MAKAROW-SEMLJANSKI, *B.* **61**, 2520). Aus Triphenylchlormethan und Natrium-p-kresolat analog der vorangehenden Verbindung (SCHO., *B.* **60**, 2371). — Ist trimorph (VAN A., *B.* **61**, 277; **63** [1930], 95 Anm. 13; **71** [1938], 491). Die drei Modifikationen schmelzen bei 81° (VAN A., *R.* **46**, 290), 95° (VAN A., *B.* **61**, 277) und 114° (SCHO., *B.* **60**, 2371; vgl. VAN A., *B.* **63**, 95 Anm. 13; **71**, 491). Die bei 114° schmelzende Form ist leicht löslich in heißem Benzol (1:2,5), ziemlich schwer in siedendem Benzin (1:15) und siedendem Alkohol (1:16) (SCHO., *B.* **60**, 2371). Die bei 81° und 95° schmelzenden Formen können aus alkoh. Lösung durch Impfen erhalten werden (VAN A., *B.* **61**, 277) und lassen sich beide durch Impfen in die bei 114° schmelzende Form überführen (VAN A., *B.* **63**, 95 Anm. 13; **71**, 491). — Beim Erwärmen mit Toluol und Natrium im Rohr auf ca. 100° entstehen Triphenylmethan, p-Kresol und andere Produkte (SCHORIGIN, *B.* **60**, 2371). Liefert beim Kochen mit Salzsäure Triphenylcarbinol und p-Kresol (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 290; *B.* **61**, 277). Beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 170—180° erhält man Triphenylmethan, Triphenylcarbinol und einen roten Farbstoff (VAN A., *R.* **46**, 291; *B.* **61**, 277; vgl. SCHO., *B.* **60**, 2371; SCHO., MAKAROW-SEMLJANSKI, *B.* **61**, 2521).

Bis-triphenylmethyl-äther, Ditritylläther $C_{38}H_{30}O = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot C(C_6H_5)_3$ (E I 350). Krystalle (aus Xylol). F: 237—238° (HALFORD, *Am. Soc.* **51**, 2158).

Äthylenglykol-mono-triphenylmethyläther, [β-Oxy-äthyl]-trityl-äther $C_{21}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Triphenylchlormethan auf 2 Mol Glykol in trocknem Pyridin auf dem Wasserbad (HELFERICH, SPEIDEL, TOELDTE, *B.* **56**, 769). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 98—100°. Sehr leicht löslich in Äther, Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, Eisessig und Methanol, sehr schwer in Wasser.

Äthylenglykol-methyläther-triphenylmethyläther $C_{22}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Triphenylchlormethan auf Äthylenglykolmonomethyläther in trocknem Pyridin (NIERENSTEIN, *B.* **60**, 1821). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°.

Äthylenglykol-bis-triphenylmethyläther $C_{40}H_{34}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Bei der Einw. von etwas mehr als 2 Mol Triphenylchlormethan auf 1 Mol Glykol in Gegenwart von trocknem Pyridin (HELFERICH, SPEIDEL, TOELDTE, *B.* **56**, 769). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 185—186° (H., SP., T.). Sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Aceton, Essigester, Äther, Eisessig, Alkohol und Methanol, unlöslich in Wasser (H., SP., T.). Dichte und Brechungsindices einer Lösung in α-Methyl-naphthalin: v. AUWERS, BERGMANN, *A.* **476**, 276.

Glycerin-α-triphenylmethyläther, Oα-Trityl-glycerin $C_{22}H_{22}O_3$ = $(C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HELFERICH, SPEIDEL, TOELDTE, *B.* **56**, 769). — Krystalle (aus Alkohol, Benzol oder Essigester): F: 92—94°. Leicht löslich in Eisessig, Essigester, Äther, Aceton und Chloroform, schwerer in Methanol und Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Glycerin-α.α'-bis-triphenylmethyläther, Oα.Oα'-Ditrityl-glycerin $C_{41}H_{36}O_3$ = $(C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HELFERICH, SPEIDEL, TOELDTE, *B.* **56**, 769; H., SIEBER, *H.* **175**, 312). — Krystalle (aus Aceton oder Methanol). F: 170—171° (H., SP., T.), 174—176° (H., S.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Äther, Essigester, Eisessig, Alkohol und Methanol, unlöslich in Wasser (H., SP., T.). Dichte und Brechungsindices einer Lösung in α-Methylnaphthalin: v. AUWERS, BERGMANN, *A.* **476**, 276. — Bleibt bei $^3/_4$-stdg. Kochen mit 1%iger methylalkoholischer Kalilauge unverändert (H., SP., T.). Gibt bei längerem Aufbewahren mit 1%iger methylalkoholischer Salzsäure Glycerin und Methyl-triphenylmethyl-äther (H., SP., T.).

Glycerin-β-methyläther-α.α'-bis-triphenylmethyläther $C_{42}H_{38}O_3$ = $(C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Durch langsame Zugabe von Silberoxyd zu einer Mischung von Glycerin-α.α'-bis-triphenylmethyläther und Methyljodid in Benzol bei 50° (HIBBERT, CARTER, *Am. Soc.* **51**, 1611). — Krystalle (aus Essigester). F: 158,5°. Löslich in Essigester, Benzol, Chloroform und Äthylenbromid, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — Die Lösung in Eisessig + Benzol liefert mit Bromwasserstoff bei 0° Glycerin-β-methyläther und Triphenylbrommethan.

Glycerin-α.α'-bis-triphenylmethyläther-β-palmitat $C_{57}H_{66}O_4$ = $[(C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_2]_2CH\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus Glycerin-α.α'-bis-triphenylmethyläther und Palmitoylchlorid in Pyridin und Chloroform (HELFERICH, SIEBER, *H.* **175**, 315). — Krystalle (aus Aceton + Alkohol oder Alkohol). F: 70—72° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester und Chloroform, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

b) Derivate aus Triphenylcarbinol und organischen Säuren.

α-Acetoxy-triphenylmethan, Triphenylmethylacetat, Tritylacetat $C_{21}H_{18}O_2$ = $(C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 716). *B.* Beim Kochen von Triphenylmethan mit Bleitetraacetat in Eisessig (DIMROTH, SCHWEIZER, *B.* **56**, 1384). Aus Triphenylbrommethan beim Schütteln mit Ammoniumacetat in Benzol (SCHOEPFLE, *Am. Soc.* **47**, 1470). — *Darst.* Man setzt Triphenylcarbinol in Benzol mit Acetylbromid zu Triphenylbrommethan um und sättigt die mit Eisessig versetzte Lösung mit Ammoniak (SCH.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 97° (CHAKRABARTY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 516; *C.* **1929** I, 501).

Kohlensäure-bis-triphenylmethylester, Ditritylcarbonat $C_{39}H_{30}O_3$ = $[(C_6H_5)_3C\cdot O]_2CO$ (E I 350). *B.* Beim Schütteln von Triphenylchlormethan mit überschüssigem Silbercarbonat in Benzol (HALFORD, *Am. Soc.* **51**, 2158). — Krystalle mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). Schmilzt lösungsmittelhaltig bei 200—201°, trocken bei 208—209° unter Kohlendioxyd-Entwicklung. 100 cm³ heißes Benzol lösen ca. 55 g, 100 cm³ kaltes Benzol 2 g, 100 cm³ heißes Aceton 5 g und 100 cm³ heißer Essigester 20 g. — Liefert bei längerem Aufbewahren in Essigester Triphenylcarbinol. Geschwindigkeit der Kohlendioxyd-Abspaltung in Xylol in Gegenwart von Kupferpulver bei 139°: H.

β-Triphenylmethoxy-propionsäure, O-Trityl-hydracrylsäure $C_{22}H_{20}O_3$ = $(C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 5%iger alkoholischer Kalilauge auf den Äthylester bei Zimmertemperatur (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* **58**, 881). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163—164°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Essigester sowie in Methanol, Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme, unlöslich in Ligroin. — $NaC_{22}H_{19}O_3$. Nadeln. F: 258—259°.

Äthylester $C_{24}H_{24}O_3$ = $(C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von β-Oxy-propionsäureäthylester mit Triphenylchlormethan in trocknem Pyridin (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* **58**, 881). — Blättchen (aus Alkohol). F: 104—105°. Löslich in Methanol, Alkohol und Ligroin, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei Einw. von 1%iger methylalkoholischer Salzsäure β-Oxy-propionsäure, bei Einw. von 5%iger alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur β-Triphenylmethoxy-propionsäure.

6(?)-Trityl-d-gluconsäure $C_{25}H_{26}O_7$ = $(C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CO_2H$(?). *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von 6(?)-Trityl-d-gluconsäure-phenylhydrazid mit 5%iger alkoh. Kalilauge (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* **58**, 880). — $KC_{25}H_{25}O_7$. Zersetzt sich nach Braunfärbung bei 198—199°. Leicht löslich in Methanol, Aceton und Eisessig sowie in warmem Alkohol, Chloroform, Benzol und Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin. $[\alpha]_D^{20}$: +7,7° (Aceton; p = 9).

c) Peroxyd des Triphenylcarbinols.

Bis-triphenylmethyl-peroxyd, Ditritylperoxyd $C_{38}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_5)_3$ (H 716; E I 350). *B.* Beim Leiten von Luft in eine Lösung von Bis-[triphenyl-methyl]-disulfid in Benzol (BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1967). Entsteht auch bei der Umsetzung der Kaliumverbindung des Triphenylcarbinols mit Triphenylmethylschwefelchlorid in Benzol an der Luft (BL.). Beim Erhitzen des Quecksilbersalzes der Triphenylessigsäure in Pyridin an der Luft (KHARASCH, *Am. Soc.* **43**, 2239). Neben Benzoesäure und Triphenylcarbinol bei der Einw. von Kohlendioxyd auf eine heiße ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid und nachfolgenden Zersetzung und Behandlung mit Luft (BL., *Am. Soc.* **49**, 2845). Bei der Einw. von Benzophenon auf Triphenylmethylmagnesiumchlorid oder Triphenylmethylmagnesiumbromid in Benzol im Stickstoffstrom (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3157). Bei der Einw. von Sauerstoff auf Triphenylmethylnatrium oder -kalium in flüssigem Ammoniak (KRAUS, ROSEN, *Am. Soc.* 47, 2740). Über die Bildung von Ditritylperoxyd vgl. a. den Artikel Triphenylmethyl (E II **5**, 626). — F: 186—187° (Zers.) (WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, *A.* **452**, 9). — Liefert mit Kalium-Natrium-Legierung in absol. Äther bei Zimmertemperatur Triphenylcarbinol-kalium (ZIEGLER, THIELMANN, *B.* **56**, 1742).

d) Ester bzw. Salze aus Triphenylcarbinol und anorganischen Sauerstoffsäuren.

Zur Konstitution der farblosen und farbigen ester- bzw. salzartigen Verbindungen des Triphenylcarbinols vgl. HANTZSCH, *B.* **54**, 2573; **55**, 956; KEHRMANN, *B.* **55**, 507; HA., *B.* **55**, 2043; BRAND, *J. pr.* [2] **109**, 7; DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 273; DIL., DINKLAGE, *B.* **62**, 1834; DIL., ALFUSZ, *B.* **62**, 2078; DIL., AL., NEUHAUS, *B.* **62**, 2738; WIZINGER, *B.* **60**, 1377; ANDERSON, *Am. Soc.* **52** [1930], 4567; WALLIS, *Am. Soc.* **53** [1931], 812; LIFSCHITZ, GIBBES, *B.* **61**, 1463; LI., *B.* **64** [1931], 161; HANTZSCH, BURAWOY, *B.* **63** [1930], 1181; **64**, 1622; BU., *B.* **64**, 1635; LI., *Z. wiss. Phot.* **32** [1933], 131; HA., BU., *B.* **67** [1934], 793; LI., *B.* **67**, 1413.

Triphenylmethylperchlorat, Tritylperchlorat $C_{19}H_{15}O_4Cl = [(C_6H_5)_3C]ClO_4$ (H 717; E I 351). Schwer löslich in absol. Äther; die Lösung ist farblos (HANTZSCH, *B.* **54**, 2595). Konzentrierte Lösungen in Aceton sind braun, verdünntere farblos (WALDEN bei LIFSCHITZ, GIBBES, *B.* **61**, 1465 Anm. 11). Die farbigen Lösungen in Aceton und Chloroform werden bei starkem Abkühlen mit flüssiger Luft farblos; festes Tritylperchlorat wird unter gleichen Bedingungen nur wenig heller (WA.). Kryoskopisches Verhalten in Nitrobenzol: L., G., *B.* **61**, 1472. Absorptionsspektra der Lösungen in m-Kresol, Tetrachloräthan und Tetrachloräthan + Äther: H., *B.* **54**, 2594, 2596. Elektrische Leitfähigkeit in Nitromethan, Tetrachloräthan und m-Kresol: H., *B.* **54**, 2599, 2602; in Nitrobenzol: L., G., *B.* **61**, 1479. — Gibt mit Phenol eine sehr unbeständige, dunkelbraune additionelle Verbindung (H., *B.* **54**, 2633). Beim Behandeln mit Kaliumeisen(II)-cyanid in Chloroform entsteht Tetrakis-triphenylmethyl-eisen(II)-cyanid (Syst. Nr. 956) (L., G., *B.* **61**, 1490).

Schwefligsäure-mono-triphenylmethylester, Monotritylsulfit $C_{19}H_{16}O_3S = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot SO_2H$. — $Mg(C_{19}H_{15}O_3S)_2$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzophenon in Äther, Sättigen des Reaktionsgemisches mit trocknem Schwefeldioxyd, Erhitzen auf dem Wasserbad und Zersetzen mit Eiswasser (SCHMIDT-NICKELS, *B.* **62**, 918). Krystallwasserhaltige Blättchen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 186° unter Gasentwicklung. Gibt beim Erhitzen auf ca. 200° Schwefeldioxyd ab unter Bildung eines magnesiumhaltigen Produkts, das beim Aufkochen mit verd. Schwefelsäure Triphenylcarbinol liefert.

Chromsäure-bis-triphenylmethylester, Ditritylchromat $C_{38}H_{30}O_4Cr = [(C_6H_5)_3C]_2CrO_4$ (H 717). *B.* Aus Triphenylchlormethan oder besser Triphenylcarbinol und Chromtrioxyd in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff (WIENHAUS, TREIBS, *B.* **56**, 1652). — Rote Krystalle. Schwer löslich in kaltem Alkohol (W., T.). Die gelben Lösungen in organischen Lösungsmitteln zersetzen sich ziemlich rasch (LIFSCHITZ, GIBBES, *B.* **61**, 1488). — Färbt sich im Dunkeln allmählich, im Licht rasch braun (W., T.). Zersetzt sich beim Erhitzen (W., T.). Wird durch Wasser allmählich hydrolysiert (W., T.). Beim Kochen mit Alkohol bildet sich Triphenylcarbinol (W., T.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung entsteht Triphenylchlormethan (W., T.).

Phosphorigsäure-di-p-tolylester-triphenylmethylester, Di-p-tolyl-tritylphosphit $C_{33}H_{29}O_3P = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot P(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. Die von BOYD, HARDY (*Soc.* **1928**, 636) unter dieser Formel beschriebene Verbindung wird auf Grund der Konstitution des Ausgangsmaterials als Triphenylmethylphosphonsäure-di-p-tolylester (Syst. Nr. 2292) abgehandelt.

Phosphorigsäure-triphenylmethylester-dichlorid, Trityloxydichlorphosphin, Triphenylmethoxy-phosphordichlorid $C_{19}H_{15}OCl_2P = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot PCl_2$. Die von BOYD, CHIGNELL (*Soc.* **123**, 813) und anderen Autoren unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist auf Grund der Arbeit von HATT (*Soc.* **1933**, 776) als Triphenylmethylphosphonsäuredichlorid (Syst. Nr. 2292) eingeordnet worden.

Substitutionsprodukte des Triphenylcarbinols.

Diphenyl-[2-chlor-phenyl]-carbinol, 2-Chlor-triphenylcarbinol $C_{19}H_{15}OCl$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4Cl$ (H 717; E I 351). Zur Bildung nach GOMBERG, VAN SLYKE (*Am. Soc.* **33** [1911], 533) vgl. HATT, *Soc.* **1929**, 1628. — F: 93°.

Diphenyl-[4-chlor-phenyl]-carbinol, 4-Chlor-triphenylcarbinol $C_{19}H_{15}OCl$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4Cl$ (H 718; E I 351). *B.* Aus 4-Chlor-benzoesäure-äthylester und Phenylmagnesiumhalogenid in Äther (BOYD, SMITH, *Soc.* **1926**, 2327). — Krystalle (aus Petroläther). F: 85°. — Liefert bei der Einw. von 2 Mol Phosphortrichlorid erst unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur und folgeweisem Behandeln mit Eiswasser, Ammoniak und Sodalösung 4-Chlor-triphenylmethylphosphonsäure-dichlorid und geringe Mengen 4-Chlor-triphenylmethylphosphonsäure (Syst. Nr. 2292).

Phosphorigsäure-[4-chlor-triphenylmethylester]-dichlorid, 4-Chlor-[triphenylmethoxy-phosphordichlorid] $C_{19}H_{14}OCl_3P$ = $(C_6H_5)_2C(C_6H_4Cl)\cdot O\cdot PCl_2$. Die von BOYD, SMITH (*Soc.* **1926**, 2327) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist in Analogie zu Triphenylmethylphosphonsäure-dichlorid als 4-Chlor-triphenylmethylphosphonsäure-dichlorid Syst. Nr. 2292) formuliert worden.

Diphenyl-[2-brom-phenyl]-carbinol, 2-Brom-triphenylcarbinol $C_{19}H_{15}OBr$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4Br$ (E I 351). *B.* Zur Bildung durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 2-Brom-benzoesäure-äthylester vgl. a. HATT, *Soc.* **1929**, 1628. — F: 101—103,5°.

Diphenyl-[4-brom-phenyl]-carbinol, 4-Brom-triphenylcarbinol $C_{19}H_{15}OBr$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4Br$ (H 719). *B.* Beim Kochen von 4-Brom-tritylchlorid mit Dimethylanilin in wäßr. Aceton (GOMBERG, BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1770). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 4-Brom-benzoesäure-methylester oder -äthylester (CONE, LONG, *Am. Soc.* **28** [1906], 519; G., BL.; BOYD, SMITH, *Soc.* **1926**, 2328). — Krystalle (aus Eisessig, Benzol oder Petroläther). F: 82° (B., S.) [1]. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff; löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (B., S.). — Reagiert mit Phosphortrichlorid analog wie 4-Chlor-triphenylcarbinol (B., S.).

Bis-[4-brom-triphenylmethyl]-peroxyd, Bis-[4-brom-trityl]-peroxyd $C_{38}H_{28}O_2Br_2$ = $[(C_6H_5)_2C(C_6H_4Br)\cdot O-]_2$ (H 719). *B.* Bei der Einw. von Luft auf eine Lösung von 4-Brom-triphenylmethyl in absol. Äther (GOMBERG, BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1775). — F: 167°.

Phosphorigsäure-[4-brom-triphenylmethylester]-dichlorid, 4-Brom-[triphenylmethoxy-phosphordichlorid] $C_{19}H_{14}OCl_2BrP$ = $(C_6H_5)_2C(C_6H_4Br)\cdot O\cdot PCl_2$. Die von BOYD, SMITH (*Soc.* **1926**, 2328) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist in Analogie zur bromfreien Verbindung als 4-Brom-triphenylmethylphosphonsäure-dichlorid (Syst. Nr. 2292) formuliert worden.

2-Nitroso-triphenylcarbinol $C_{19}H_{15}O_2N$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Bei längerem Belichten von 2-Nitro-triphenylmethan in Pyridin (TANASESCU, *Bl.* [4] **39**, 1454; **41**, 1472). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185° (unter Grünfärbung). Löst sich in Pyridin mit grüner, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (T., *Bl.* [4] **39**, 1449, 1454).

Acetat $C_{21}H_{17}O_3N$ = $(C_6H_5)_2C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Aus 2-Nitroso-triphenylcarbinol und Acetylchlorid in Pyridin (TANASESCU, *Bl.* [4] **39**, 1455). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 125°.

Diphenyl-[3-nitro-phenyl]-carbinol, 3-Nitro-triphenylcarbinol $C_{19}H_{15}O_3N$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 720; E I 352). Die Lösung in Eisessig-Schwefelsäure ist orange (SKRAUP, FREUNDLICH, *A.* **431**, 244). Relative Basizität: SK., F.

Diphenyl-[4-nitro-phenyl]-carbinol, 4-Nitro-triphenylcarbinol $C_{19}H_{15}O_3N$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 720). F: 98° (BOYD, SMITH, *Soc.* **1926**, 2332). Die Lösung in Eisessig-Schwefelsäure ist rötlichgelb (SKRAUP, FREUNDLICH, *A.* **431**, 244). Relative Basizität: SK., F.; BOYD, SM., *Soc.* **1926**, 2324; ZIEGLER, BOYE, *A.* **458**, 232, 239. — Reagiert mit Phosphortrichlorid analog 4-Chlor-triphenylcarbinol (s. o.) (BOYD, SM.).

Phosphorigsäure-[4-nitro-triphenylmethylester]-dichlorid, 4-Nitro-[triphenylmethoxy-phosphordichlorid] $C_{19}H_{14}O_3NCl_2P$ = $(C_6H_5)_2C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot O\cdot PCl_2$. Die von BOYD, SMITH (*Soc.* **1926**, 2332) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist in Analogie zur unsubstituierten Verbindung (s. S. 693) als 4-Nitro-triphenylmethylphosphonsäure-dichlorid (Syst. Nr. 2292) formuliert worden.

---

[1] Ein bei 102—103° schmelzendes Präparat (vgl. darüber GOMBERG, BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1771) konnte von BOYD, SMITH (*Soc.* **1926**, 2328) nicht erhalten werden.

Schwefelanalogon des Triphenylcarbinols und seine Derivate.

α-Mercapto-triphenylmethan, Triphenylmethylmercaptan, Tritylmercaptan, Triphenylthiocarbinol $C_{19}H_{16}S = (C_6H_5)_3C\cdot SH$ (E I 352). *B.* Beim Schütteln von Triphenylchlormethan mit Kaliumhydrosulfid in Benzol (BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1967). — Liefert mit Diazomethan Methyl-triphenylmethyl-sulfid (NIERENSTEIN, *B.* **60**, 1820 Anm. 5). Das Natriumsalz liefert bei der Einw. von Nitrosylchlorid Tritylthionitrit (RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1312); dieses entsteht auch bei Einw. von überschüssigem Äthylnitrit auf Triphenylthiocarbinol unter Kühlung (LECHER, SIEFKEN, *B.* **59**, 2600).

α-Methylmercapto-triphenylmethan, Methyl-triphenylmethyl-sulfid, Methyltritylsulfid $C_{20}H_{18}S = (C_6H_5)_3C\cdot S\cdot CH_3$ (E I 352). *B.* Aus Triphenylthiocarbinol durch Einw. von Diazomethan (NIERENSTEIN, *B.* **60**, 1820 Anm. 5). — F: 105—106°.

Phenyl-triphenylmethyl-sulfid, Triphenyl-phenylmercapto-methan $C_{25}H_{20}S = (C_6H_5)_3C\cdot S\cdot C_6H_5$ (E I 353). Zur Bildung aus Triphenylchlormethan und Thiophenol vgl. a. KNOLL, *J. pr.* [2] **113**, 44. — Krystalle (aus Alkohol). F: 105—106° (KN.). Über den Einfluß von Phenyl-triphenylmethyl-sulfid auf die Reaktionsfähigkeit von Jod in Schwefelkohlenstoff vgl. FEIGL, BONDI, *M.* **53/54**, 530. — Liefert bei der thermischen Zersetzung bei ca. 220° wenig Diphenyldisulfid (SCHÖNBERG, Mitarb., *B.* **62**, 2562). Gibt bei der Einw. von Chromessigsäure Triphenylcarbinol (FUCHS, GROSS, *B.* **63** [1930], 1015). Beständig gegen Einw. von Wasserstoffperoxyd in Eisessig (KN.). Bei der Einw. von Kalium in absol. Äther bei Zimmertemperatur entsteht Triphenylmethyl-kalium (ZIEGLER, THIELMANN, *B.* **56**, 1741). Liefert beim Behandeln mit Jod in Schwefelkohlenstoff Phenyl-triphenylmethyl-sulfid-tetrajodid (dunkelbraune Krystalle; in der Lösung in Aceton ist das Jod titrierbar) (FEIGL, BONDI, *M.* **53/54**, 544).

α-Rhodan-triphenylmethan, Tritylrhodanid $C_{20}H_{15}NS = (C_6H_5)_3C\cdot S\cdot CN$ (H 721). *B.* Aus Triphenylchlormethan durch Einw. von Rhodanwasserstoffsäure in Äther. Lösung (BILLMANN, DUE, *Bl.* [4] **35**, 390) oder von Kaliumrhodanid in Benzol (LECHER, SIMON, *B.* **54**, 637). — Prismen (aus Ligroin). F: 137° (LE., S.), 137,5° (B., D.). Kp_4: 203° (LE., S.). Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erfolgt Zersetzung (LE., S.). Sublimiert oberhalb des Schmelzpunktes im Vakuum merklich (LE., S.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Petroläther (LE., S.), sehr schwer in kaltem Alkohol (LIFSCHITZ, GIRBES, *B.* **61**, 1470 Anm. 22). Kryoskopisches Verhalten in Chloroform und absol. Alkohol: LI., G., *B.* **61**, 1469; vgl. aber auch HANTZSCH, BURAWOY, *B.* **63** [1930], 1181. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol in Gegenwart und in Abwesenheit von Quecksilber(II)-cyanid oder Quecksilber(II)-rhodanid bei 25°: LI., G., *B.* **61**, 1475, 1476; vgl. indessen H., B., *B.* **63** [1930], 1181, 1185; in Acetonitril: LI., *B.* **58**, 2440; LI., G., *B.* **61**, 1476 Anm. 9.

Beständig gegen Wasser und gegen Ammoniak in Benzol (LECHER, SIMON, *B.* **54**, 638). Lösungen von Tritylrhodanid in Alkohol + wenig Chloroform bei —15° oder in Chloroform allein bei Zimmertemperatur geben mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion; die Rotfärbung tritt jedoch auf, wenn man die Lösung in Alkohol + Chloroform aufbewahrt, erwärmt oder bei —15° bestrahlt; auch Lösungen in Acetonitril geben Rhodanreaktion (LIFSCHITZ, *B.* **58**, 2439). Beim Erhitzen in Benzol auf 200° erfolgt teilweise Zersetzung (LE., S.). Gibt mit konz. Schwefelsäure die gleichen Farberscheinungen wie Triphenylchlormethan (LE., S.).

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-triphenylmethylester, Äthylxanthogensäure-tritylester $C_{22}H_{20}OS_2 = (C_6H_5)_3C\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Xanthogensäure und Triphenylchlormethan in Benzol bei Zimmertemperatur (BILLMANN, DUE, *Bl.* [4] **35**, 388). — Gelbe Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in Äther und Toluol, ziemlich schwer in Benzol. — Wird durch Einw. von Ammoniak nicht gespalten.

[Triphenylmethyl-mercapto]-essigsäure, S-Trityl-thioglykolsäure $C_{21}H_{18}O_2S = (C_6H_5)_3C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thioglykolsäure bei der Einw. von Triphenylchlormethan in Toluol bei Zimmertemperatur (BILLMANN, DUE, *Bl.* [4] **35**, 386). — Prismen (aus heißem Alkohol). F: 162,5—163°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Toluol und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. — Das Natriumsalz gibt bei der Einw. von Brom Triphenylbrommethan und Dithiodiglykolsäure. — Natriumsalz. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser. Beständig gegen verd. Natronlauge.

α-[Triphenylmethyl-mercapto]-propionsäure, S-Trityl-thiomilchsäure $C_{22}H_{20}O_2S = (C_6H_5)_3C\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Thiomilchsäure mit Triphenylchlormethan in trocknem Benzol (BILLMANN, DUE, *Bl.* [4] **35**, 387). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Neigt zur Bildung übersättigter Lösungen.

β-[Triphenylmethyl-mercapto]-propionsäure, S-Trityl-thiohydracrylsäure $C_{22}H_{20}O_2S = (C_6H_5)_3C\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiohydracrylsäure und Triphenylchlormethan in trocknem Benzol (BILLMANN, DUE, *Bl.* [4] **35**, 387). — Tafeln (aus Alkohol).

F: 208—209°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Toluol; 100 cm³ Alkohol lösen bei Zimmertemperatur ca. 0,27 g.

dl-[Triphenylmethyl-mercapto]-bernsteinsäure, S-Trityl-dl-thioäpfelsäure $C_{23}H_{20}O_4S = (C_6H_5)_3C\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Thioäpfelsäure und Triphenylchlormethan in siedendem Äther (BILMANN, DUE, *Bl.* [4] **35**, 388). — Krystalle (aus Äther). F: 186—187° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und Toluol, fast unlöslich in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin.

Bis-triphenylmethyl-disulfid, Ditrityldisulfid $C_{38}H_{30}S_2 = (C_6H_5)_3C\cdot S\cdot S\cdot C(C_6H_5)_3$ E I 353). Spaltet beim Lösen in Benzol Triphenylmethyl ab (BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1967).

Thiosalpetrigsäure-triphenylmethylester, Tritylthionitrit $C_{19}H_{15}ONS = (C_6H_5)_3C\cdot S\cdot NO$ (E I 354). *B.* Aus Triphenylthiocarbinol durch Einw. von überschüssigem Äthylnitrit in der Kälte (LECHER, SIEFKEN, *B.* **59**, 2600) oder durch Einw. von Nitrosylchlorid auf das Natriumsalz (RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1312). — Grüne Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). Bei langsamem Erhitzen tritt bei 95° erhebliche Farbvertiefung auf; schmilzt bei 99° unter starker Gasentwicklung (L., S.). Lichtabsorption von Benzol-Lösungen: L., S.

4. ***Phenyl-diphenylyl-carbinol, 4-Phenyl-benzhydrol*** $C_{19}H_{16}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (H 721; E I 354). *B.* Bei der Einw. von äther. Propylmagnesiumbromid-Lösung auf 4-Phenyl-benzophenon in wenig Benzol bei 0° (BLICKE, POWERS, *Am. Soc.* **51**, 3382); entsteht analog auch bei Verwendung von Isopropylmagnesiumchlorid (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 214 Anm. 2). — Verbindung mit Tetrachlorkohlenstoff $C_{19}H_{16}O + CCl_4$. *B.* Beim Verdampfen einer Lösung von Phenyl-diphenylyl-carbinol in Tetrachlorkohlenstoff bei —10° (NORRIS, TIBBETTS, *Am. Soc.* **42**, 2092). Krystalle.

5. ***5-[α-Oxy-benzyl]-acenaphthen, Phenyl-acenaphthenyl-(5)-carbinol*** $C_{19}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Benzoyl-acenaphthen durch Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 50° oder mit 3%igem Natriumamalgam in siedendem Alkohol (DZIEWONSKI, RYCHLIK, *B.* **58**, 2241). — Blättchen oder Prismen (aus Ligroin). F: 113—114°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwerer in Ligroin, Eisessig, Äther und Alkohol. Löst sich leicht in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe, die bei längerem Aufbewahren infolge Sulfurierung in Olivgrün umschlägt. — Gibt beim Verschmelzen mit Phosphorpentoxyd eine violettblaue Masse.

H_2C—CH_2 … $CH(OH)\cdot C_6H_5$

5. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{18}O$.

1. ***1.1-Diphenyl-2-[4-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

1.2-Dibrom-1.1-diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthan $C_{21}H_{18}OBr_2 = (C_6H_5)_2CBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf α.α-Diphenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-äthylen in Tetrachlorkohlenstoff (LAGRAVE, *A. ch.* [10] **8**, 418). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 132°. Leicht löslich in heißem Benzol.

2. ***1-Oxy-1.1.2-triphenyl-äthan, 1.1.2-Triphenyl-äthanol-(1), Diphenylbenzylcarbinol, α.α.β-Triphenyl-äthylalkohol*** $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 721; E I 354). *B.* Aus Benzophenon-dinatrium und Benzylchlorid in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 28). Zur Bildung aus Benzophenon und Benzylmagnesiumhalogenid vgl. a. GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3155. — Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid, zuletzt auf dem Wasserbad, Triphenyläthylen (LAGRAVE, *A. ch.* [10] **8**, 411).

1-Methoxy-1.1.2-triphenyl-äthan, Methyl-[α.α.β-triphenyl-äthyl]-äther $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandlung von Diphenylbenzylcarbinol mit methylalkoholischer Schwefelsäure (ZIEGLER, SCHNELL, *A.* **437**, 248). — Krystalle (aus Benzol + Methanol oder aus Eisessig). F: 93—94° (Z., SCH.). — Die bei mehrtägigem Schütteln mit Natrium in Äther entstehende Natriumverbindung liefert beim Behandeln mit Benzaldehyd α.β.β.γ-Tetraphenyl-propylalkohol, bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid 1-Oxo-1.2.2.3-tetraphenyl-propan (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 261, 263).

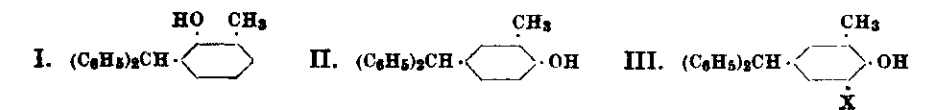
3. ***2-Oxy-1.1.1-triphenyl-äthan, 1.1.1-Triphenyl-äthanol-(2), Tritylcarbinol, β.β.β-Triphenyl-äthylalkohol*** $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_3C\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 354). *B.* Bei der Einw. von Triphenylmethyl-natrium auf Methoxy-trimethylammoniumjodid (E II **4**, 953) in absol. Äther (JONES, SEYMOUR, *Am. Soc.* **50**, 1152). Zur Bildung aus Triphenylmethyl-natrium und Formaldehyd (SCHLENK, OCHS, *B.* **49**, 610) vgl. J., S., *Am. Soc.* **50**, 1153. — F: 106—107° (J., S.).

2-Methoxy-1.1.1-triphenyl-äthan, Methyl-β.β.β-triphenyl-äthyl]-äther $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Triphenylmethyl-natrium in Äther durch Einw. von Chlordimethyläther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 17). — Krystalle (aus Benzin). F: 137°.

4. ***α-Oxy-2-methyl-triphenylmethan, 2-Methyl-triphenylcarbinol, Diphenyl-o-tolyl-carbinol*** $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 721; E I 355). *Darst.* Aus o-Toluylsäure-äthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (BOYD, HATT, *Soc.* **1927**, 905).

Diphenyl-o-tolyl-carbinol-äthyläther $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5)_2C(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Alkohol auf Diphenyl-o-tolyl-chlormethan oder auf Diphenyl-o-tolyl-carbinol (BOYD, HATT, *Soc.* **1927**, 906). — Prismen. F: 96°.

5. ***2-Oxy-3-methyl-triphenylmethan, 2-Oxy-1-methyl-3-benzhydryl-benzol, 6-Benzhydryl-o-kresol*** $C_{20}H_{18}O$, Formel I. *B.* Aus Benzhydrol und o-Kresol in Eisessig + Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SCHORIGIN, *B.* **61**, 2518). — Prismen (aus Eisessig und Alkohol). F: 139°.



6. ***4-Oxy-3-methyl-triphenylmethan, 6-Oxy-1-methyl-3-benzhydryl-benzol, 4-Benzhydryl-o-kresol*** $C_{20}H_{18}O$, Formel II (H 722). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Äther: ANDERSON, GOMBERG, *Am. Soc.* **50**, 206; A., *Am. Soc.* **51**, 1890, 1895.

5-Chlor-4-oxy-3-methyl-triphenylmethan $C_{20}H_{17}OCl$, Formel III (X = Cl). *B.* Bei der Reduktion von 5-Chlor-3-methyl-fuchson mit Zinkstaub und Eisessig (ANDERSON, *Am. Soc.* **51**, 1892). — Krystalle (aus Petroläther). F: 89—89,5°. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Äther: A., *Am. Soc.* **51**, 1890, 1895.

5-Brom-4-oxy-3-methyl-triphenylmethan $C_{20}H_{17}OBr$, Formel III (X = Br). *B.* Bei der Reduktion von 5-Brom-4-oxy-3-methyl-triphenylcarbinol mit Zinkstaub und Eisessig (ANDERSON, *Am. Soc.* **51**, 1893). — Krystalle (aus Äther und Hexan). F: 119°. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Äther: A., *Am. Soc.* **51**, 1890, 1895.

5-Nitro-4-oxy-3-methyl-triphenylmethan $C_{20}H_{17}O_3N$, Formel III (X = NO_2). *B.* Bei längerem Kochen von 5-Nitro-4-oxy-3-methyl-triphenylcarbinol mit wasserfreier Ameisensäure und Natriumformiat (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 33). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 79,5—80,5°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in Ligroin, unlöslich in Petroläther. Löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure; wird aus dieser Lösung durch Wasserzusatz nicht wieder gefällt.

7. ***6-Oxy-3-methyl-triphenylmethan, 4-Oxy-1-methyl-3-benzhydryl-benzol, 2-Benzhydryl-p-kresol*** $C_{20}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzhydrylbromid beim Erhitzen mit p-Kresol bis auf 150° oder mit p-Kresol-natrium auf 50—60° sowie beim Kochen mit p-Kresol-natrium in Äther (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2250). — Würfel (aus Gasolin). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. Zeigt schwach saure Eigenschaften. — Liefert mit Benzhydrylbromid beim Erhitzen auf 150° 2.6-Dibenzhydryl-p-kresol.

[Formel: $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(OH)(CH_3)$ — CH3 oben, OH unten]

8. ***α-Oxy-4-methyl-triphenylmethan, 4-Methyl-triphenylcarbinol, Diphenyl-p-tolyl-carbinol*** $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 722; E I 355). *B.* Durch Einw. von 4-Brom-toluol auf das bei der Einw. von Natrium auf Benzaldehyd in Äther unter Stickstoff entstehende Produkt (BLICKE, *Am. Soc.* **46**, 2570). Aus p-Toluylsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther bei 50° (HATT, *Soc.* **1929**, 1630). — Krystalle (aus Ligroin), F: 78° oder Krystalle (aus Benzol), F: 73—74° (BOYD, SMITH, *Soc.* **1926**, 2332). Löst sich in Eisessig + wenig Schwefelsäure orange; Messung der relativen Basizität mit Hilfe der Entfärbung beim Verdünnen mit 75%igem Alkohol: SKRAUP, FREUNDLICH, *B.* **55**, 1079; ZIEGLER, BOYE, *A.* **458**, 239.

Bis-[diphenyl-p-tolyl-methyl]-äther, Bis-[4-methyl-triphenylmethyl]-äther $C_{40}H_{34}O = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2]_2O$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Quecksilberoxyd auf Diphenyl-p-tolyl-chlormethan in Benzol (HALFORD, *Am. Soc.* **51**, 2159). In sehr geringer Menge beim Kochen von Bis-[4-methyl-triphenyl-methyl]-carbonat mit Xylol in Gegenwart von Kupferpulver (H.). — F: 205—207°. — Liefert beim Behandeln mit Salzsäure Diphenyl-p-tolyl-carbinol.

Kohlensäure-bis-[diphenyl-p-tolyl-methylester], Bis-[4-methyl-triphenylmethyl]-carbonat $C_{41}H_{34}O_3 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O]_2CO$. *B.* Beim Schütteln von Diphenyl-p-tolyl-chlormethan mit Silbercarbonat in Benzol (HALFORD, *Am. Soc.* **51**, 2158). — Krystalle (aus Xylol). F: 193—195° (unter Kohlendioxyd-Entwicklung). Leicht löslich in Benzol und Xylol. — Liefert beim Kochen mit Xylol in Gegenwart von Kupferpulver geringe Mengen Bis-[4-methyl-triphenylmethyl]-äther.

Bis-[diphenyl-p-tolyl-methyl]-peroxyd, Bis-[4-methyl-triphenylmethyl]-peroxyd $C_{40}H_{34}O_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O-]_2$ (H 723). Ebullioskopisches Verhalten in Trichloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, S. 15; *C.* **1928** I, 166.

Phosphorigsäure-[diphenyl-p-tolyl-methylester]-dichlorid, [Diphenyl-p-tolyl-methoxy]-phosphordichlorid $C_{20}H_{17}OCl_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot PCl_2$. Die von BOYD, SMITH (*Soc.* **1926**, 2332) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist [Diphenyl-p-tolyl-methyl]-phosphonsäure-dichlorid (Syst. Nr. 2292) (vgl. HATT, *Soc.* **1933**, 776).

p-Tolyl-[diphenyl-p-tolyl-methyl]-sulfid, Diphenyl-p-tolyl-p-tolylmercaptomethan $C_{27}H_{24}S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenyl-p-tolyl-chlormethan und Thio-p-kresol in siedendem Benzol im Kohlendioxydstrom (SCHÖNBERG, Mitarb., *B.* **62**, 2561). — Krystalle (aus Methanol). F: 87—88°. Sehr leicht löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Methanol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Zersetzt sich bei ca. 200° unter Bildung von Di-p-tolyl-disulfid.

9. ***2-Oxy-1.3-dibenzyl-benzol, 2.6-Dibenzyl-phenol*** $C_{20}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von Natriumphenolat mit Benzylchlorid in trocknem Toluol, neben anderen Produkten (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 555; vgl. CLAISEN, *A.* **442**, 238). — Hellgelbes viscoses Öl. Kp_{10}: 237,5—238° (SH., ST.).

OH
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot$ ⬡ $\cdot CH_2\cdot C_6H_5$

2-Benzyloxy-1.3-dibenzyl-benzol, Benzyl-[2.6-dibenzyl-phenyl]-äther $C_{27}H_{24}O = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.6-Dibenzyl-phenol und Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung bei 100° (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 555). — Tafeln (aus Ligroin + Methanol). F: 65°.

10. ***4-Oxy-1.3-dibenzyl-benzol, 2.4-Dibenzyl-phenol*** $C_{20}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Phenol mit Benzylchlorid in Gegenwart von 38%iger Salzsäure (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 232) oder in Gegenwart von Zinkchlorid (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 556) auf 100°, neben anderen Produkten. Aus Phenylbenzyläther beim Erhitzen mit 38%iger Salzsäure auf 100° (v. B., R.) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff bei 100° in Gegenwart oder Abwesenheit von Zinkchlorid sowie durch Erhitzen mit Zinkchlorid in Abwesenheit von Chlorwasserstoff auf 160° (SH., ST., *Soc.* **1929**, 558), neben anderen Produkten. Bei allmählicher Einw. von Benzylchlorid auf die Natriumverbindung des 4-Oxy-diphenylmethans in trocknem Toluol, zuletzt bei Siedetemperatur (SH., ST., *Soc.* **1929**, 556). — Hellgelbes Öl. Kp_{10}: 252—254° (SH., ST.); Kp_{12} 253—255° (v. B., R.). — Gibt beim Erhitzen mit Bleidioxyd und Kalilauge auf 220° Benzoesäure und 4-Oxy-isophthalsäure (SH., ST.).

OH
⬡ $\cdot CH_2\cdot C_6H_5$
$CH_2\cdot C_6H_5$

4-Methoxy-1.3-dibenzyl-benzol, 2.4-Dibenzyl-anisol $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein auf 100° erhitztes Gemisch aus Phenol, Anisol und Zinkchlorid und fügt allmählich Benzylchlorid hinzu (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 558). Durch Erhitzen von Phenylbenzyläther und Anisol mit Zinkchlorid auf 100° im Chlorwasserstoff-Strom, neben anderen Produkten (SH., ST.). — Konnte von beigemengtem 2.4-Dibenzyl-phenol nicht getrennt werden. Wird durch Behandeln mit 58%iger Jodwasserstoffsäure entmethyliert.

11. ***1-Oxy-1-phenyl-1-diphenylyl-äthan, Methyl-phenyl-diphenylyl-carbinol*** $C_{20}H_{18}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Phenyl-diphenylyl-keton (DELAVILLE, *C. r.* **184**, 463; SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 31). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Methyljodid auf Phenyl-diphenylyl-keton-dinatrium in äther. Lösung (SCH., B., *A.* **464**, 27, 31). — Nadeln (aus Benzin). F: 105° bis 106° (SCH., B.). Färbt konz. Schwefelsäure blaustichig kirschrot (SCH., B.). — Liefert beim Behandeln mit Eisessig + konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad α-Phenyl-α-diphenylyl-äthylen (D.; SCH., B.).

Methyläther $C_{21}H_{20}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-phenyl-diphenylyl-carbinol beim Behandeln mit Methanol und konz. Schwefelsäure (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 31). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Methyljodid auf Phenyl-diphenylyl-keton-dinatrium (SCH., B.). — Stäbchen (aus Essigester). F: 117°.

12. ***4-[α-Oxy-4-methyl-benzyl]-diphenyl, p-Tolyl-diphenylyl-carbinol. 4-Methyl-4'-phenyl-benzhydrol*** $C_{20}H_{18}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Alkohol auf die aus p-Tolyl-diphenylyl-keton und Natrium in Äther erhaltene Natriumverbindung (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 30). — Krystalle (aus Benzin). F: 110°. Färbt konz. Schwefelsäure violettrot.

13. ***4-Methyl-4'-[α-oxy-benzyl]-diphenyl, Phenyl-[4'-methyl-diphenylyl]-carbinol, 4-p-Tolyl-benzhydrol*** $C_{20}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 4-p-Tolyl-benzophenon mit Natriumamalgam und Alkohol (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* **48**, 1381). — Nadeln. F: 96,5—97°.

6. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{20}O$.

1. ***9-Oxy-1.9-diphenyl-nonatetraen-(1.3.5.7), 1.9-Diphenyl-nonatetraen-(1.3.5.7)-ol-(9)*** $C_{21}H_{20}O = C_6H_5 \cdot [CH:CH]_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$.

5-Chlor-9-oxy-1.9-diphenyl-nonatetraen-(1.3.5.7) $C_{21}H_{19}OCl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CCl:CH \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ (E I 355). Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 117° bis 118° (Zers.) (STRAUS, DÜTZMANN, *J. pr.* [2] **103**, 64). Ziemlich schwer löslich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelblicher, später grüner Farbe; beim Abdunsten der Lösung bleibt eine braunschwarze Schmiere zurück. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: ST., D.

5-Chlor-9-methoxy-1.9-diphenyl-nonatetraen-(1.3.5.7) $C_{22}H_{21}OCl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CCl:CH \cdot CH:CH \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ (E I 355). F: 122° (STRAUS, DÜTZMANN, *J. pr.* [2] **103**, 65). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit hellgelbgrüner Farbe, die über Grün in Braungrün übergeht. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: ST., D.

2. ***1-Oxy-1.1.3-triphenyl-propan, 1.1.3-Triphenyl-propanol-(1), Diphenyl-β-phenäthyl-carbinol, α.α.γ-Triphenyl-propylalkohol*** $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (E I 356). *B.* Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Hydrozimtsäurechlorid in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 50). — Nadeln (aus Benzin). F: 88° (ZIEGLER, GRABBE, ULRICH, *B.* **57**, 1989; WIELAND, KLOSS, *A.* **470**, 216). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther (Z., GR., U.). Gibt bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure und Phosphor 1.1.3-Triphenyl-propan (W., K., *A.* **470**, 216). Liefert beim Kochen mit 5 Tln. Acetanhydrid (Z., GR., U.), beim Behandeln mit Acetylchlorid (LAGRAVE, *A. ch.* [10] **8**, 405) oder beim Erwärmen mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ZIEGLER, RICHTER, SCHNELL, *A.* **443**, 171; SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 50; vgl. a. ZIEGLER, COLONIUS, SCHÄFER, *A.* **473**, 38) 1.1.3-Triphenyl-propen-(1). Bei der Einw. von Thionylchlorid in der Kälte entsteht nicht isoliertes 1-Chlor-1.1.3-triphenyl-propan, das beim Erhitzen mit Pyridin auf 100° einen Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{18}$ (viscoses Öl; Kp_{12}: 228—230°) liefert (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] **8**, 323).

1-Methoxy-1.1.3-triphenyl-propan, Methyl-[α.α.γ-triphenyl-propyl]-äther $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5)_2C(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyl-β-phenäthyl-carbinol und methylalkoholischer Schwefelsäure (ZIEGLER, RICHTER, SCHNELL, *A.* **443**, 177). — Nadeln (aus Aceton). F: 111—112°. Schwer löslich in Methanol.

2-Brom-1-methoxy-1.1.3-triphenyl-propan $C_{22}H_{21}OBr = (C_6H_5)_2C(O \cdot CH_3) \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1.2-Dibrom-1.1.3-triphenyl-propan mit Methanol (ZIEGLER, RICHTER, SCHNELL, *A.* **443**, 173). — Nadeln (aus Aceton + Methanol). F: 84—85°. — Beim Erwärmen mit Eisessig und einer Spur Mineralsäure oder beim Sättigen der äther. Lösung mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff entsteht 2-Brom-1.1.3-triphenyl-propen-(1). Gibt beim Erwärmen mit isoamylalkoholischer Natronlauge den Methyläther des Diphenyl-styryl-carbinols und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 123—124°.

3. ***3-Oxy-1.1.3-triphenyl-propan, 1.3.3-Triphenyl-propanol-(1), α.γ.γ-Triphenyl-propylalkohol*** $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$.

3-Methoxy-1.1.3-triphenyl-propan, Methyl-[α.γ.γ-triphenyl-propyl]-äther $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Hydrierung von 3-Methoxy-1.1.3-triphenyl-propen-(1) oder von 1-Methoxy-1.3.3-triphenyl-propen-(1) in Gegenwart von kolloidem Palladium in Methanol (STRAUS, EHRENSTEIN, *A.* **442**, 117). — Viscoses Öl von angenehmem Geruch. Kp_{16}: 235°. $D_4^{22,5}$: 1,0619. $n_D^{16,5}$: 1,5832. — Die citronengelbe Lösung in konz. Schwefelsäure scheidet beim Aufbewahren Krystalle ab.

4. ***2-Oxy-1.2.3-triphenyl-propan, 1.2.3-Triphenyl-propanol-(2), Phenyl-dibenzylcarbinol, α.β.β'-Triphenyl-isopropylalkohol*** $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot C_6H_5$ (H 723; E I 356). *B.* Durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Desoxybenzoin (RAMART, AMAGAT, *C. r.* **182**, 1343; *A. ch.* [10] **8**, 320), Benzoesäurebenzylester (GILMAN,

ROBINSON, *Bl.* [4] **45**, 641), Dibenzoylperoxyd (GILMAN, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2818) oder auf Benzoylcyanid (DE COSTER, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 662; *C.* **1926** I, 3146). — F: 86° bis 87° (DE C.; RA., AM.). — Liefert beim Kochen mit 45%iger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessig 1.2.3-Triphenyl-propan (FUSON, *Am. Soc.* **48**, 2941). Beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd entsteht 1.2.3-Triphenyl-propen (RA., AM.). — Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 200.

2-Methoxy-1.2.3-triphenyl-propan, Methyl-[α.β.β'-triphenyl-isopropyl]-äther $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Phenyldibenzylcarbinol mit 4%iger methylalkoholischer Schwefelsäure (ZIEGLER, SCHNELL, *A.* **437**, 253). — Nadeln (aus Methanol). F: 105—106°. — Gibt beim Behandeln mit Kalium in absol. Äther α.β.β'-Triphenyl-isopropyl-kalium, das bei der Einw. von Kohlendioxyd α.β.β'-Triphenyl-isobuttersäure liefert.

5. ***1-Oxy-1.2.2-triphenyl-propan, 1.2.2-Triphenyl-propanol-(1), α.β.β-Triphenyl-propylalkohol*** $C_{21}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(C_6H_5)_2$ (H 723). Zersetzt sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck unter Bildung von Benzaldehyd (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 891). Bei der Destillation unter vermindertem Druck in Gegenwart von wenig Schwefelsäure oder bei langsamem Eintragen in Schwefelsäure (D: 1,84) entsteht 1.1.2-Triphenyl-propen-(1) (L., *C. r.* **172**, 385; *Bl.* [4] **29**, 891).

Acetat $C_{23}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1-Oxy-1.2.2-triphenyl-propan durch Einw. von Acetanhydrid (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 891). — F: 124—125°.

6. ***3-Oxy-1.2.2-triphenyl-propan, 1.2.2-Triphenyl-propanol-(3), β.β.γ-Triphenyl-propylalkohol*** $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyl-benzyl-essigsäure-benzylester beim Behandeln mit Natrium in Alkohol + Toluol (RAMART, AMAGAT, *C. r.* **179**, 901; **182**, 1343; *A. ch.* [10] **8**, 294). — F: 80°; Kp_{16}: ca. 240° (R., A., *C. r.* **182**, 1343; *A. ch.* [10] **8**, 295). — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd 1.2.3-Triphenyl-propen und wenig 1.2-Diphenyl-hydrinden (R., A., *C. r.* **182**, 1342; *A. ch.* [10] **8**, 318; vgl. BERGMANN, WEISS, *B.* **63** [1930], 1175). — Phenylurethan $C_{28}H_{25}O_2N$. F: 169° (R., A., *C. r.* **182**, 1343; *A. ch.* [10] **8**, 295).

7. ***1-Oxy-1.1.2-triphenyl-propan, 1.1.2-Triphenyl-propanol-(1), Diphenyl-α-phenäthyl-carbinol, α.α.β-Triphenyl-propylalkohol*** $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$ (E I 356). *B.* Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf ms-Methyl-desoxybenzoin (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 893; MCKENZIE, ROGER, *Soc.* **125**, 851). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 89° (L.), 88—89° (McK., R.). — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck in Gegenwart von wenig Schwefelsäure 1.1.2-Triphenyl-propen-(1) (LÉVY, *C. r.* **172**, 385; *Bl.* [4] **29**, 893).

8. ***2-Oxy-1.1.2-triphenyl-propan, 1.1.2-Triphenyl-propanol-(2), Methyl-phenyl-benzhydryl-carbinol, α.β.β-Triphenyl-isopropylalkohol*** $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-benzhydryl-keton und Methylmagnesiumjodid in Äther (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 892). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86—87° (L.). — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck in Gegenwart von etwas Schwefelsäure 1.1.2-Triphenyl-propen-(1) (L., *C. r.* **172**, 385; *Bl.* [4] **29**, 892; SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 45).

9. ***4-Oxy-2.5-dimethyl-triphenylmethan, 5-Oxy-1.4-dimethyl-2-benzhydryl-benzol, 4-Benzhydryl-p-xylenol*** $C_{21}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel.

$(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$ (Formel: CH₃ oben, CH₃ unten)

4-Benzhydryloxy-2.5-dimethyl-triphenylmethan, 4-Benzhydryl-p-xylenol-benzhydryläther $C_{34}H_{30}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus nicht näher beschriebenem 4-Benzhydryl-p-xylenol durch Umsetzung mit Diphenyldiazomethan (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2256). — Prismen. F: 135°. Leicht löslich in Benzol und in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol.

10. ***α-Oxy-2.2'-dimethyl-triphenylmethan, 2.2'-Dimethyl-triphenylcarbinol, Phenyl-di-o-tolyl-carbinol*** $C_{21}H_{20}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoesäureäthylester mit o-Tolylmagnesiumbromid in Äther (COOK, *Soc.* **1928**, 64; WEISS, REICHEL, *M.* **53/54**, 197). — Gelbes Öl, das sich nach einigen Tagen in eine weiche krystalline Masse verwandelt (W., R.). Kp_{16}: 210—213° (W., R.). — Beim Erhitzen auf 130—140° unter Durchleiten von Bromwasserstoff, weniger gut beim Kochen mit Zink und etwas konz. Salzsäure in Eisessig entsteht Phenyl-di-o-tolyl-methan (W., R.). Beim Behandeln der Lösung in Petroläther mit Chlorwasserstoff entsteht das entsprechende Chlorid, das mit Pyridin ein nicht näher beschriebenes quaternäres Salz gibt (C.). Löslich in Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (C.).

11. ***α-Oxy-4.4'-dimethyl-triphenylmethan, 4.4'-Dimethyl-triphenylcarbinol, Phenyl-di-p-tolyl-carbinol*** $C_{21}H_{20}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot C_6H_5$ (H 723; E I 356). *B.* Bei der Einw. von p-Tolylmagnesiumbromid auf Benzoesäureallylester (GILMAN, ROBINSON, *Bl.* [4] **45**, 641). — Bestimmung der relativen Basizität auf colorimetrischem Weg: ZIEGLER, BOYE, *A.* **458**, 239.

12. ***4-Oxy-1-methyl-3.5-dibenzyl-benzol, 2.6-Dibenzyl-p-kresol*** $C_{21}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzylchlorid auf p-Kresol-natrium (CLAISEN, *A.* **442**, 241) oder auf 4-Methyl-2-benzyl-phenol-natrium (CLAISEN, D.R.P. 412169; *C.* **1925** II, 94; *Frdl.* **15**, 267) in siedendem Toluol. — Viscoses Öl. Kp_{12}: 250—252°. Löslich in wenig methylalkoholischer Kalilauge; bei Einw. von viel Lauge scheidet sich ein öliges Kaliumsalz ab.

CH_3; $C_6H_5\cdot CH_2\cdot$ / $\cdot CH_2\cdot C_6H_5$; OH

13. ***5-Oxy-1-methyl-2.4-dibenzyl-benzol, 4.6-Dibenzyl-m-kresol*** $C_{21}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel.

CH_3; $\cdot CH_2\cdot C_6H$; HO·; $CH_2\cdot C_6H_5$

5-Methoxy-1-methyl-2.4-dibenzyl-benzol, 4.6-Dibenzyl-m-kresol-methyläther $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge bei längerem Kochen von Methyl-m-tolyl-äther und Benzylchlorid in Petroläther in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid, neben viel 3-Methyl-4(?)-benzyl-anisol (STADNIKOW, BARYSCHEWA, *B.* **61**, 1999). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75—76°.

7. Oxy-Verbindungen $C_{22}H_{22}O$.

1. ***2-Oxy-1.1.4-triphenyl-butan, 1.1.4-Triphenyl-butanol-(2), β-Phenäthyl-benzhydryl-carbinol*** $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylacetaldehyd und β-Phenäthylmagnesiumbromid in Äther (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **41**, 1183). — Krystallpulver (aus Petroläther). F: 61—62°.

2. ***1.3-Diphenyl-2-benzyl-propanol-(1), α.γ.γ'-Triphenyl-isobutylalkohol*** $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzylacetaldehyd und Phenylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **39**, 780). — Viscoses Öl. Kp_{20}: 230—240°.

3. ***3-Oxy-1.2-diphenyl-2-p-tolyl-propan, 1.2-Diphenyl-2-p-tolyl-propanol-(3), β.γ-Diphenyl-β-p-tolyl-propylalkohol*** $C_{22}H_{22}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_2\cdot OH)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Neben einem Kohlenwasserstoff bei der Reduktion von α.β-Diphenyl-α-p-tolyl-propionsäure-benzylester mit Natrium und Alkohol (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] **8**, 298, 325). — Nicht rein erhalten. Liefert bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen $C_{22}H_{20}$ (gelbes, viscoses Öl; Kp_{14}: 232—240°).

4. ***α-Oxy-4.4'.4''-trimethyl-triphenylmethan, 4.4'.4''-Trimethyl-triphenyl-carbinol, Tri-p-tolyl-carbinol*** $C_{22}H_{22}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$ (H 723; E I 356). Bestimmung der relativen Basizität auf colorimetrischem Weg: ZIEGLER, BOYE, *A.* **458**, 239.

Bis-[tri-p-tolyl-methyl]-peroxyd $C_{44}H_{42}O_2 = (CH_3\cdot C_6H_4)_3C\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)_3$ (H 724). *B.* Neben anderen Produkten beim Leiten von Sauerstoff durch erwärmte Lösungen von Benzoylazo-tri-p-tolyl-methan (WIELAND, VOM HOVE, BÖRNER, *A.* **446**, 42).

8. Oxy-Verbindungen $C_{23}H_{24}O$.

1. ***2-Oxy-3.3-diphenyl-2-benzyl-butan, 2-Methyl-1.3.3-triphenyl-butanol-(2), α-Methyl-β.β-diphenyl-α-benzyl-propylalkohol*** $C_{23}H_{24}O = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Methyl-α.α-diphenyl-aceton und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (RAMART, *C. r.* **179**, 401). — F: ca. 78—80°. Kp_3: 225—230°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. — Beim Leiten des Dampfes über Kieselgur bei 300° bis 350° unter vermindertem Druck oder beim Kochen mit einem Gemisch aus Acetylchlorid und Acetanhydrid entstehen die beiden stereoisomeren Formen des 2-Methyl-1.3.3-triphenyl-butens-(1) (E II **5**, 637) (R., *C. r.* **179**, 401); beim Erwärmen mit Bromwasserstoff-Eisessig auf 40—50° entsteht nur 2-Methyl-1.3.3-triphenyl-buten-(1) vom Schmelzpunkt 110° (R., *C. r.* **179**, 636, 852).

2. ***1-Oxy-2.2-dimethyl-1.1.3-triphenyl-propan, 2.2-Dimethyl-1.1.3-triphenyl-propanol-(1), β.β-Dimethyl-α.α.γ-triphenyl-propylalkohol*** $C_{23}H_{24}O = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω.ω-Dimethyl-ω-benzyl-acetophenon durch Einw.

von Phenylmagnesiumbromid in Äther (RAMART, *C. r.* **179**, 278). — Krystalle. F: 100—101°; Kp_{25}: 280° (R., *C. r.* **179**, 278). Sehr leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Leiten des Dampfes über Kieselgur bei 300—350° und 25 mm Druck Isobutylbenzol, Benzophenon und geringe Mengen höherschmelzendes 2-Methyl-1.3.3-triphenyl-buten-(1) (E II **5**, 637) (R., *C. r.* **179**, 278, 400). Beim Kochen mit einem Gemisch aus Acetylchlorid und Acetanhydrid entstehen beide stereoisomeren Formen des 2-Methyl-1.3.3-triphenyl-butens-(1) (R., *C. r.* **179**, 278, 400), beim Behandeln mit Bromwasserstoff-Eisessig bei 40—50° nur die höherschmelzende Form (R., *C. r.* **179**, 635, 636, 852). Bei der Einw. von Thionylchlorid erhält man 1-Chlor-2.2-dimethyl-1.1.3-triphenyl-propan (E II **5**, 625) (R., *C. r.* **179**, 278).

3. ***1-Oxy-1.1.2-triphenyl-pentan, 1.1.2-Triphenyl-pentanol-(1), α.α.β-Triphenyl-n-amylalkohol*** $C_{23}H_{24}O = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Oxo-1.2-diphenyl-pentan und Phenylmagnesiumbromid in Äther (BILLARD, *Bl.* [4] **29**, 436). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106°.

4. ***2-Oxy-2-methyl-3.3.4-triphenyl-butan, 2-Methyl-3.3.4-triphenyl-butanol-(2), α.α-Dimethyl-β.β.γ-triphenyl-propylalkohol*** $C_{23}H_{24}O = (C_6H_5)_2C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Diphenyl-benzyl-essigsäure-benzylester in äther. Lösung (RAMART, *C. r.* **179**, 401). — Kp_1: 205—210°. — Liefert beim Überleiten der Dämpfe über Kieselgur oder beim Kochen mit einem Gemisch aus Acetylchlorid und Acetanhydrid sowie beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd einen Kohlenwasserstoff $C_{23}H_{22}$ (Kp_3: 196—199°; Kp_{25}: 235—236°; addiert kein Brom).

9. Oxy-Verbindungen $C_{24}H_{26}O$.

1. ***3-Oxy-2.2-dimethyl-1.3.4-triphenyl-butan, 2.2-Dimethyl-1.3.4-triphenyl-butanol-(3)*** $C_{24}H_{26}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω.ω-Dimethyl-ω-benzyl-acetophenon und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (APOLIT, *A. ch.* [10] **2**, 96). — Körner (aus Alkohol). F: 105—106°. Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit einem Gemisch aus Acetanhydrid und Acetylchlorid einen Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{24}$ (F: 79—80°; löslich in Äther und Benzol) (A., *A. ch.* [10] **2**, 129).

2. ***1-Oxy-1.1.2-triphenyl-hexan, 1.1.2-Triphenyl-hexanol-(1), α.α.β-Triphenyl-n-hexylalkohol*** $C_{24}H_{26}O = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Oxo-1.2-diphenyl-hexan und Phenylmagnesiumbromid in Äther (BILLARD, *Bl.* [4] **29**, 440, 442). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

10. Tri-β-phenäthyl-carbinol $C_{25}H_{28}O = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_3C\cdot OH$.

B. Durch Hydrierung von Tris-phenylacetylenyl-carbinol in Gegenwart von Platinmohr in Alkohol (HESS, WELTZIEN, *B.* **54**, 2519). Aus β-Phenäthyl-magnesiumbromid und Hydrozimtsäure-äthylester in Äther, anfangs bei Zimmertemperatur, später auf dem Wasserbad (H., W.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 68—69°.

11. Diphenyl-bisnorcholyl-carbinol

$C_{35}H_{48}O$, s. nebenstehende Formel [R = $C(C_6H_5)_2\cdot OH$], s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

12. Diphenyl-norcholyl-carbinol

$C_{36}H_{50}O$, s. nebenstehende Formel [R = $CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$], s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

13. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O$.

Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{15}O$.

1. ***2-Oxy-triphenylmethyl bzw. 1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[2-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{19}H_{15}O = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2$ bzw. $C_{38}H_{30}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Eine Lösung der Verbindung wurde erhalten durch Schütteln von 2-Oxy-triphenylchlormethan in Benzol oder Brombenzol mit fein verteiltem Silber (GOMBERG, NISHIDA, *Am. Soc.* **45**, 199). — Polymerisiert sich bei Gegenwart von Chlorwasserstoff zu einer Verbindung $C_{38}H_{30}O_2$ (siehe im Text von 2-Oxy-triphenylchlormethan, S. 683). Liefert bei der Einw. von Sauerstoff das entsprechende Peroxyd (Syst. Nr. 567).

2-Methoxy-triphenylmethyl bzw. 1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[2-methoxy-phenyl]-äthan $C_{20}H_{17}O = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2$ bzw. $C_{40}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Kryoskopischen Bestimmungen zufolge enthält eine Lösung in Benzol ca. 26%, eine Lösung in 4-Brom-toluol ca. 32%, eine Lösung in 1.4-Dichlor-benzol ca. 49% freies Radikal (GOMBERG, NISHIDA, *Am. Soc.* **45**, 204; vgl. indessen ZIEGLER, EWALD, *A.* **473**, 168). — *B.* Beim Schütteln von 2-Methoxy-triphenylchlormethan mit fein verteiltem Silber in Schwefelkohlenstoff (G., N., *Am. Soc.* **45**, 202). — Das Äthan bildet farblose Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). Färbt sich beim Trocknen oder Erhitzen auf 110° gelblich und schmilzt unter Kohlendioxyd bei 117—121° (G., N.). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit dunkelorangeroter Farbe; die Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd ist dunkelbraun (G., N.). Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: G., N., *Am. Soc.* **45**, 206. — Gibt bei der Einw. von Jod in Benzol unter Luftabschluß 2-Methoxy-triphenyljodmethan (G., N.). Beim Aufbewahren der Lösungen an der Luft oder beim Schütteln mit Sauerstoff entsteht das entsprechende Peroxyd (Syst. Nr. 567); über den Verlauf der Sauerstoffabsorption vgl. G., N., *Am. Soc.* **45**, 203, 204; vgl. a. ZIEGLER, EWALD, ORTH, *A.* **479**, 281; Z., E., *A.* **504**, 162.

2-Benzyloxy-triphenylmethyl bzw. 1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[2-benzyloxy-phenyl]-äthan $C_{26}H_{21}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2$ bzw. $C_{52}H_{42}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von 2-Benzyloxy-triphenylchlormethan mit fein verteiltem Silber in Benzol oder Schwefelkohlenstoff (GOMBERG, NISHIDA, *Am. Soc.* **45**, 201). — Nur in Lösung erhalten. Geht in Lösung bei Sauerstoffausschluß unter dem Einfluß von gleichzeitig entstandenem Chlorwasserstoff in ein krystallinisches Polymerisationsprodukt über (F: 207°; ziemlich leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Äthylacetat). Gibt beim Schütteln der Lösung mit Sauerstoff das entsprechende Peroxyd. Geschwindigkeit der Polymerisation und der Sauerstoff-Aufnahme: G., N.

2. ***4-Oxy-triphenylmethyl bzw. 1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{19}H_{15}O = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2$ bzw. $C_{38}H_{30}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4-Methoxy-triphenylmethyl bzw. 1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan $C_{20}H_{17}O = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2$ bzw. $C_{40}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Kryoskopische Bestimmung der Dissoziation in verschiedenen Lösungsmitteln: GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 211, 220; vgl. indessen ZIEGLER, EWALD, *A.* **473**, 168. — *B.* Beim Schütteln von 4-Methoxy-triphenylchlormethan mit fein verteiltem Silber in Benzol (G., B., *Am. Soc.* **45**, 218). — Das Äthan bildet Krystalle (aus absol. Äther oder Aceton). Färbt sich in Kohlendioxyd-Atmosphäre bei 125° dunkel und schmilzt bei ca. 145—150° (G., B.). Die trockne Substanz wird an der Luft nicht merklich oxydiert (G., B.). Löslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Aceton mit orangegelber Farbe (G., B.). — Die Benzol-Lösung entfärbt sich im Sonnenlicht unter Bildung von 3-Methoxy-9-phenyl-fluorenyl-(9) (S. 711) (G., B.). Wird in Lösung durch Luftsauerstoff rasch zu Bis-[4-methoxy-triphenyl-methyl]-peroxyd oxydiert (G., B.). Über den Verlauf der Sauerstoffabsorption vgl. G., B.; vgl. indessen ZIEGLER, EWALD, ORTH, *A.* **479**, 281; Z., E., *A.* **504**, 162. Die Lösung in Benzol addiert Jod unter Bildung von 4-Methoxy-triphenyljodmethan (G., B.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in Benzol entstehen hauptsächlich 4-Methoxy-triphenylchlormethan und 4-Methoxy-triphenylmethan (G., B.). Bildet mit Äthern, Estern und Ketonen keine additionellen Verbindungen (G., B.).

4-Benzyloxy-triphenylmethyl bzw. 1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[4-benzyloxy-phenyl]-äthan $C_{26}H_{21}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2$ bzw. $C_{52}H_{42}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Kryoskopische Bestimmung der Dissoziation in verschiedenen Lösungsmitteln: GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 210, 215; vgl. indessen ZIEGLER, EWALD, *A.* **473**, 168. — *B.* Beim Schütteln von 4-Benzyloxy-triphenylchlormethan mit fein verteiltem Silber in Benzol unter Luftabschluß (G., B., *Am. Soc.* **45**, 212). — Das Äthan bildet farblose Krystalle (aus Aceton). Färbt sich beim Erhitzen in Kohlendioxyd-Atmosphäre bei ca. 125° dunkel und schmilzt bei 142—145° (G., B.). Löslich in Aceton, Äther, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Methyläthylketon mit orangegelber Farbe (G., B.). — Die Lösung in Benzol zersetzt sich im Sonnenlicht unter Bildung von 4-Benzyloxy-triphenylmethan und nicht näher beschriebenem 3-Benzyloxy-9-phenyl-fluorenyl-(9) (G., B., *Am. Soc.* **45**, 209, 214). Die Lösungen entfärben sich rasch an der Luft unter Bildung von Bis-[4-benzyloxy-triphenylmethyl]-peroxyd; über den Verlauf der Sauerstoffabsorption vgl. G., B.; vgl. indessen auch ZIEGLER, EWALD, ORTH, *A.* **479**, 281; Z., E., *A.* **504**, 162. Die Lösung in Benzol liefert mit Jod 4-Benzyloxy-triphenyljodmethan (G., B.). Liefert mit Chlorwasserstoff in Benzol hauptsächlich 4-Benzyloxy-triphenylchlormethan und 4-Benzyloxy-triphenylmethan (G., B.). Über die Bildung einer additionellen Verbindung mit Diäthyläther vgl. GOMBERG, BUCHLER. [GERISCH]

14. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O$.

1. 3-Oxy-1.2-benzo-anthracen, 3-Oxy-1.2-benzanthracen $C_{18}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Methoxy-1.2-benzo-anthracen mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig (FIESER, DIETZ, *Am. Soc.* **51**, 3145). — Orangegelbe Nadeln (aus Toluol). Schmilzt unter Zersetzung bei 196—205°. Ist bei Luftausschluß unter vermindertem Druck destillierbar. Löslich in Toluol, schwerer in Alkohol. — Gibt ein gelbes schwer lösliches Natriumsalz.

3-Methoxy-1.2-benzo-anthracen $C_{19}H_{14}O = C_{18}H_{11}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 2-Methoxy-3.4-benzo-anthron-(9) (Syst. Nr. 756) mit amalgamiertem Aluminium und konz. Ammoniak in siedendem Alkohol (FIESER, DIETZ, *Am. Soc.* **51**, 3145). — Nadeln. F: 167—168°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Eisessig; die Lösung in Eisessig fluoresciert violett.

3-Acetoxy-1.2-benzo-anthracen $C_{20}H_{14}O_2 = C_{18}H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-1.2-benzo-anthracen mit Acetanhydrid (FIESER, DIETZ, *Am. Soc.* **51**, 3146). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 129°.

2. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{14}O$.

1. ***3-Oxy-9-phenyl-fluoren*** $C_{19}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel.

9-Chlor-3-methoxy-9-phenyl-fluoren, 3-Methoxy-9-phenyl-fluorenylchlorid $C_{20}H_{15}OCl = \frac{CH_3\cdot O\cdot C_6H_3}{C_6H_4}\!>\!CCl\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 3-Methoxy-9-phenyl-fluorenol-(9) in Benzol (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 220). — F: 119°. — Liefert beim Schütteln mit fein verteiltem Silber in Brombenzol 3-Methoxy-9-phenyl-fluorenyl-(9) (S. 711).

2. ***9-Oxy-9-phenyl-fluoren, Phenyl-diphenylen-carbinol, ms-Phenyl-fluorenol*** $C_{19}H_{14}O = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!C(OH)\cdot C_6H_5$ (H 725; E I 357). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart eines Nickel(III)-oxyd-Katalysators in Cyclohexan bei 300° und 80—100 Atm. Druck 9-Cyclohexyl-dodekahydrofluoren und geringere Mengen Dodekahydrofluoren und Cyclohexan (IPATJEW, DOLGOW, *C. r.* **183**, 306; *Bl.* [4] **39**, 1459; Ж. **58**, 1026).

9-Methoxy-9-phenyl-fluoren, Methyl-[9-phenyl-fluorenyl-(9)]-äther $C_{20}H_{16}O = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!C(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$ (H 725). *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 9-Chlor-9-phenyl-fluoren mit Methanol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 202). — Gibt mit Natrium in Äther momentan 9-Natrium-9-phenyl-fluoren (Syst. Nr. 2357); reagiert analog, aber langsamer, mit Lithium in Äther.

9-Benzyloxy-9-phenyl-fluoren, Benzyl-[9-phenyl-fluorenyl-(9)]-äther $C_{26}H_{20}O = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!C(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 9-Oxy-9-phenyl-fluoren in Benzylalkohol und nachfolgenden kurzen Erwärmen (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 203). — Nadeln (aus Ligroin). F: 141,5°.

Bis-[9-phenyl-fluorenyl-(9)]-carbonat, Phenylbiphenylenmethylcarbonat $C_{39}H_{26}O_3 = \left[\frac{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!C(C_6H_5)\cdot O\right]_2 CO$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Silbercarbonat auf 9-Chlor-9-phenyl-fluoren in Benzol (HALFORD, *Am. Soc.* **51**, 2159). — Krystalle (aus Xylol). F: 218—220° (Zers.). — Bleibt beim Kochen mit Xylol auch in Gegenwart von Kupfer unverändert, zersetzt sich beim Kochen mit Kupfer in Mesitylen.

Schwefligsäure-mono-[9-phenyl-fluorenyl-(9)]-ester, 9-Phenyl-fluorenol-(9)-O-sulfinsäure $C_{19}H_{14}O_3S = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!C(C_6H_5)\cdot O\cdot SO_2H$. — Magnesiumsalz $Mg(C_{19}H_{13}O_3S)_2$. *B.* Durch Umsetzung von Fluorenon mit Phenylmagnesiumbromid in Äther, Sättigen des Reaktionsgemisches mit trocknem Schwefeldioxyd, Erhitzen der entstandenen Lösung auf dem Wasserbad und nachfolgendes Behandeln mit Eiswasser (SCHMIDT-NICKELS, *B.* **62**, 917, 919). Sehr beständig. Gibt erst bei 320° Schwefeldioxyd ab.

3. *9-[4-Oxy-phenyl]-fluoren* $C_{19}H_{14}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!\!>\!CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

9-Chlor-9-[4-methoxy-phenyl]-fluoren $C_{20}H_{15}OCl = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!\!>\!CCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (E I 358). *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf 9-Oxy-9-[4-methoxy-phenyl]-fluoren (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 219). — Beim Kochen mit Kupferpulver in Benzol (SCHLENK, *A.* **394** [1912], 196) oder beim Schütteln mit fein verteiltem Silber in Benzol (G., B.) entstehen Lösungen von 9.9'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-difluorenyl-(9.9') (vgl. E I **6**, 533) bzw. 9-[4-Methoxy-phenyl]-fluorenyl-(9), die an der Luft unter Bildung von Bis-[9-(4-methoxy-phenyl)-fluorenyl-(9)]-peroxyd Sauerstoff aufnehmen.

9-[4-Methylmercapto-phenyl]-fluoren $C_{20}H_{16}S = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!\!>\!CH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9) mit Thioanisol bei Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid in siedendem Benzol und Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus wäßr. Alkohol (BISTRZYCKI, KUBA, *Helv.* **4**, 980). — Nadeln. F: 126—128° (unter Rotfärbung). Leicht löslich in kaltem Chloroform und in siedendem Benzol und Aceton, schwerer in siedendem Eisessig, ziemlich schwer in siedendem Alkohol.

3. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{16}O$.

1. *α.β-Diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthylen, 4-Oxy-α-phenyl-stilben* $C_{20}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α.β-Diphenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen, 4-Methoxy-α-phenyl-stilben $C_{21}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-benzyl-carbinol auf 220—240° (LEY, KIRCHNER, *Z. anorg. Ch.* **173**, 408). — Zäher Sirup. Wird beim Erwärmen dünnflüssig, erstarrt beim Abkühlen zu einer spröden glasartigen Masse (L., K., *Z. anorg. Ch.* **173**, 399). Kp_{14}: 240—242° (L., K., *Z. anorg. Ch.* **173**, 408). D_4^t zwischen 20° (1,050) und 50° (1,0810) und Viscosität zwischen 20° (2356,56 g/cm sec) und 50° (3,55 g/cm sec): L., K., *Z. anorg. Ch.* **173**, 404. n_α^{25}: 1,6548; n_D^{25}: 1,6660; n_β^{25}: 1,6979 (L., K., *Z. anorg. Ch.* **173**, 402).

α.β-Diphenyl-α-[4-äthoxy-phenyl]-äthylen, 4-Äthoxy-α-phenyl-stilben $C_{22}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (vgl. E I 358). Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Kochen von Phenyl-[4-äthoxy-phenyl]-benzyl-carbinol mit konz. Ameisensäure (LEY, KIRCHNER, *Z. anorg. Ch.* **173**, 409). — Krystalle (aus Alkohol). Erweicht bei 72°; F: 76°. Kp_{14}: 242—244°. Dichte D_4^t der unterkühlten Schmelze zwischen 20,5° (1,0860) und 50° (1,0623) und Viscosität der unterkühlten Schmelze zwischen 20,5° (2498,1 g/cm sec) und 50° (3,79 g/cm sec): L., K., *Z. anorg. Ch.* **173**, 404. n_α^{25}: 1,6429; n_D^{25}: 1,6536; n_β^{25}: 1,6842 (unterkühlt) (L., K., *Z. anorg. Ch.* **173**, 402).

α.β-Diphenyl-α-[4-propyloxy-phenyl]-äthylen, 4-Propyloxy-α-phenyl-stilben $C_{23}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Phenyl-[4-propyloxy-phenyl]-benzyl-carbinol mit konz. Ameisensäure (LEY, KIRCHNER, *Z. anorg. Ch.* **173**, 409). — Krystalle (aus Alkohol). Erweicht bei 69°, ist bei 80° klar geschmolzen. Kp_{14}: 248° bis 250°. Dichte D_4^t der unterkühlten Schmelze zwischen 14° (1,0753) und 43° (1,0546) und Viscosität der unterkühlten Schmelze zwischen 14° (2036,4 g/cm sec) und 43° (5,93 g/cm sec): L., K., *Z. anorg. Ch.* **173**, 405. n_α^{25}: 1,6334; n_D^{25}: 1,6437; n_β^{25}: 1,6736 (unterkühlt) (L., K., *Z. anorg. Ch.* **173**, 402).

α.β-Diphenyl-α-[4-butyloxy-phenyl]-äthylen, 4-Butyloxy-α-phenyl-stilben $C_{24}H_{24}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Phenyl-[4-butyloxy-phenyl]-benzyl-carbinol mit konz. Ameisensäure (LEY, KIRCHNER, *Z. anorg. Ch.* **173**, 409). — Kp_{14}: 259—260°. Dichte D_4^t zwischen 9° (1,0664) und 37° (1,0464) und Viscosität zwischen 9° (2060,6 g/cm sec) und 37° (8,39 g/cm sec): L., K., *Z. anorg. Ch.* **173**, 405. n_α^{25}: 1,6236; n_D^{25}: 1,6333; n_β^{25}: 1,6613 (L., K., *Z. anorg. Ch.* **173**, 402).

2. *α.α-Diphenyl-β-[4-oxy-phenyl]-äthylen* $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α.α-Diphenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{21}H_{18}O = (C_6H_5)_2C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (E I 358). *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf β.β-Diphenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylalkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (LAGRAVE, *A. ch.* [10] **8**, 418). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol oder aus Petroläther). F: 84—85°.

3. ***β-Oxy-α.α.β-triphenyl-äthylen, Triphenylvinylalkohol*** $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2C$: $C(C_6H_5)\cdot OH$ ist desmotrop mit ω.ω-Diphenyl-acetophenon, Syst. Nr. 657.

β-Äthoxy-α.α.β-triphenyl-äthylen, Äthyl-triphenylvinyl-äther $C_{22}H_{20}O = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Triphenyläthylendibromid mit absol. Alkohol (Meisenheimer, *A.* **456**, 145). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135,5°.

β-Acetoxy-α.α.β-triphenyl-äthylen, Triphenylvinylacetat $C_{22}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C$: $C(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 726; E I 358). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Chloroform: Ley, Manecke, *B.* **56**, 779. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol. Gelbe Würfel (L., M., *B.* **56**, 783).

4. ***9-Oxy-9-phenyl-dihydroanthracen, 9-Phenyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{20}H_{16}O$, Formel I. *B.* Durch Umsetzung von Anthron mit Phenylmagnesiumbromid in kaltem Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Ammoniumchlorid-Lösung (Kroll-pfeiffer, Branscheid, *B.* **56**, 1619). — Krystalle (aus Petroläther + Benzol). F: 112—113°. — Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure sofort 9-Phenyl-anthracen.

I. [C_6H_5, OH, C, CH_2] II. [C_6H_5, O·R, Cl, C, CH, Cl, NO_2]

1.5-Dichlor-10-nitro-9-äthoxy-9-phenyl-dihydroanthracen $C_{22}H_{17}O_3NCl_2$, Formel II ($R = C_2H_5$). *B.* Beim Kochen von 1.5-Dichlor-10-nitro-9-acetoxy-9-phenyl-dihydroanthracen mit absol. Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure (Barnett, Matthews, *B.* **59**, 678). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 200°.

1.5-Dichlor-10-nitro-9-acetoxy-9-phenyl-dihydroanthracen $C_{22}H_{15}O_4NCl_2$, Formel II ($R = CO\cdot CH_3$). *B.* Beim Erwärmen von 1.5-Dichlor-9-phenyl-anthracen mit Salpetersäure (D: 1,42) und Eisessig auf 70—80° (Barnett, Matthews, *B.* **59**, 678). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 171° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit absol. Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure 1.5-Dichlor-10-nitro-9-äthoxy-9-phenyl-dihydroanthracen.

5. ***9-[4-Oxy-benzyl]-fluoren*** $C_{20}H_{16}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2.7-Dichlor-9-[4-methoxy-benzyl]-fluoren $C_{21}H_{16}OCl_2$, s. nebenstehende Formel (X = Cl). *B.* Durch Reduktion von 2.7-Dichlor-9-anisyliden-fluoren mit amalgamiertem Aluminium und feuchtem Äther (Sieglitz, Schatzkes, *B.* **54**, 2078). — Blättchen (aus Eisessig). F: 137—138°.

[$CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$, X, CH, X]

2.7-Dibrom-9-[4-methoxy-benzyl]-fluoren $C_{21}H_{16}OBr_2$, s. obenstehende Formel (X = Br). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Sieglitz, *B.* **53**, 2248). — Nadeln (aus Eisessig). F: 144—145°.

4. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{18}O$.

1. ***1.1.3-Triphenyl-propen-(1)-ol-(3), 3-Oxy-1.1.3-triphenyl-propen-(1), α.γ.γ-Triphenyl-allylalkohol*** $C_{21}H_{18}O = (C_6H_5)_2C:CH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln einer äther. Lösung von α.γ.γ-Triphenyl-allylchlorid mit auf Kieselgur niedergeschlagenem feuchtem Silberoxyd (Straus, Ehrenstein, *A.* **442**, 110). Durch Umsetzung von Benzaldehyd mit β.β-Diphenyl-vinylmagnesiumbromid in Äther, Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Ammoniumchlorid-Lösung und Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds durch Wasserdampfdestillation (Ziegler, Grabbe, Ulrich, *B.* **57**, 1986).— Krystalle (aus Chloroform + Petroläther oder aus Benzin). F: 77—78° (Z., G., U.). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe und rotem Dichroismus (Straus, Ehrenstein, *A.* **442**, 110), in konz. Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe (Z., G., U.; vgl. St., E., *A.* **442**, 96).

Verändert sich unter dem Einfluß von Säuren leicht unter Wasserabspaltung; so entsteht bei der Einw. von Säurespuren in der Kälte Bis-[α.γ.γ-triphenyl-allyl]-äther (Ziegler, Grabbe, Ulrich, *B.* **57**, 1986), beim Aufbewahren der Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd (Straus, Ehrenstein, *A.* **442**, 110) und beim Kochen mit Eisessig und wenig Salzsäure oder Schwefelsäure (Z., G., U.) dimeres Triphenylallen (E II 5, 722), während man durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei —15° bis —20° 1.3-Diphenyl-inden erhält (Ziegler, Richter, Schnell, *A.* **443**, 179). Behandlung mit Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur ergibt 1.3-Diphenyl-inden und geringere Mengen dimeres Triphenylallen (Z., G., U., *B.* **57**, 1988). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung bildet sich α.γ.γ-Triphenyl-allylchlorid (Z, G., U.).

3-Methoxy-1.1.3-triphenyl-propen-(1), Methyl-[α.γ.γ-triphenyl-allyl]-äther $C_{22}H_{20}O = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht aus α.γ.γ-Triphenyl-allylchlorid (E II 5, 633) bei der Einw. von Methanol (ZIEGLER, GRABBE, ULRICH, *B.* 57, 1987; STRAUS, EHRENSTEIN, *A.* 442, 109) oder, neben Diphenylstyrylcarbinol-methyläther, beim Behandeln mit überschüssiger Natriummethylat-Lösung (ZIEGLER, RICHTER, SCHNELL, *A.* 443, 175). Beim Behandeln von α.γ.γ-Triphenyl-allylalkohol mit methylalkoholischer Schwefelsäure (Z., G., U., *B.* 57, 1987). Neben wenig Diphenylstyrylcarbinol-methyläther beim Kochen von 1-Chlor-1.3.3-triphenyl-propen-(1) (E II 5, 634) mit Natriummethylat-Lösung (ST., E., *A.* 442, 106; vgl. Z., R., SCH., *A.* 443, 163). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Diphenylstyrylcarbinol in Methanol (Z., R., SCH., *A.* 443, 178) oder auf den zugehörigen Methyläther in Methanol oder Aceton (ST., E., *A.* 442, 108; Z., R., SCH., *A.* 443, 176). Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Benzophenon mit Styrylmagnesiumbromid in Äther, Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Salzsäure und nachfolgenden Behandlung mit Methanol (K. H. MEYER, SCHUSTER, *B.* 55, 817; vgl. STRAUS, EHRENSTEIN, *A.* 442, 97, 114; ZIEGLER, *B.* 58, 359, 360).

Nadeln (aus Methanol). F: 99—100° (STRAUS, EHRENSTEIN, *A.* 442, 106; ZIEGLER, RICHTER, SCHNELL, *A.* 443, 176). Leicht löslich in Äther und Chloroform, ziemlich schwer in Eisessig, Methanol und Benzol, schwer in Petroläther (K. H. MEYER, SCHUSTER, *B.* 55, 818). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit goldgelber Farbe und rosa Dichroismus (ST., E., *A.* 442, 107), in konz. Schwefelsäure mit orangegelber, rasch in Goldgelb übergehender Farbe (ST., E.; M., SCH.).

Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton Benzophenon, Benzoesäure, Benzoesäuremethylester und α-Methoxy-phenylessigsäure (STRAUS, EHRENSTEIN, *A.* 442, 106). Verhält sich gegen flüssiges Schwefeldioxyd (ST., E., *A.* 442, 107), gegen Salzsäure oder Schwefelsäure in Eisessig (ZIEGLER, GRABBE, ULLRICH, *B.* 57, 1987), gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure (Z., RICHTER, SCHNELL, *A.* 443, 179), gegen Phosphorpentoxyd (Z., G., U.) und gegen Chlorwasserstoff in Äther (Z., G., U.) oder bei Gegenwart von Calciumchlorid in Benzol (ST., E., *A.* 442, 109) wie α.γ.γ-Triphenyl-allylalkohol; K. H. MEYER, SCHUSTER (*B.* 55, 816, 818) erhielten indessen beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine kalte absolut-ätherische Lösung ebenso wie beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid dimeres Triphenylallen (vgl. dazu ZIEGLER, RICHTER, SCHNELL, *A.* 443, 179 Anm. 2). Gibt mit Überchlorsäure in Eisessig ein tiefrotes Perchlorat, das sich rasch unter Bildung von dimerem Triphenylallen zersetzt (ST., E., *A.* 442, 107; vgl. M., SCH., *B.* 55, 818). Einw. von Zinn(IV)-chlorid in Benzol: M., SCH.; ST., E., *A.* 442, 107.

Bis-[α.γ.γ-triphenyl-allyl]-äther $C_{42}H_{34}O = [(C_6H_5)_2C:CH \cdot CH(C_6H_5)]_2O$. *B.* Entsteht aus α.γ.γ-Triphenyl-allylalkohol bei der Einw. von Säure-Spuren und wurde deshalb bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit β.β-Diphenyl-vinylmagnesiumbromid in Äther, Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Ammoniumchlorid-Lösung und Entfernung des nicht umgesetzten Benzaldehyds mit $NaHSO_3$-Lösung erhalten (ZIEGLER, GRABBE, ULRICH, *B.* 57, 1986). — Würfelförmige Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 156°. — Verhält sich gegen Salzsäure oder Schwefelsäure in Eisessig und gegen Chlorwasserstoff in Äther wie α.γ.γ-Triphenyl-allylalkohol.

2. ***1.1.3-Triphenyl-propen-(2)-ol-(1), 3-Oxy-1.3.3-triphenyl-propen-(1), Diphenylstyrylcarbinol*** $C_{21}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Styrylmagnesiumbromid auf Benzophenon in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Ammoniumchlorid-Lösung (ZIEGLER, RICHTER, SCHNELL, *A.* 443, 178). — Krystalle (aus Benzin). F: 109,5—110,5°. Läßt sich unter 0,2 mm Druck unzersetzt destillieren. — Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther α.γ.γ-Triphenyl-allylchlorid (E II 5, 633); reagiert entsprechend mit methylalkoholischer Schwefelsäure unter Bildung von Methyl-[α.γ.γ-triphenyl-allyl]-äther. Beim Kochen mit Eisessig und wenig Mineralsäure bildet sich dimeres Triphenylallen (E II 5, 722), während man beim Eintragen in konz. Schwefelsäure bei —15° bis —20° 1.3-Diphenyl-inden erhält.

Methyläther, 3-Methoxy-1.3.3-triphenyl-propen-(1) $C_{22}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Methyl-[α.γ.γ-triphenyl-allyl]-äther bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf α.γ.γ-Triphenyl-allylchlorid (ZIEGLER, RICHTER, SCHNELL, *A.* 443, 163, 175; vgl. STRAUS, EHRENSTEIN, *A.* 442, 108). Aus Diphenylstyrylcarbinol beim Kochen mit Kalium in Xylol und Erwärmen der entstandenen Kaliumverbindung mit Methyljodid (Z., R., SCH., *A.* 443, 176). Beim Erhitzen von 2-Brom-1-methoxy-1.1.3-triphenyl-propan mit Natronlauge in Isoamylalkohol (Z., R., SCH., *A.* 443, 174). — Nadeln (aus Methanol). F: 78—79° (Z., R., SCH.), 78,5—79° (ST., E.). $Kp_{0,2}$: 187° (Z., R., SCH.). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit goldgelber Farbe und rosa Dichroismus, in konz. Schwefelsäure mit orangegelber, rasch in Goldgelb übergehender Farbe (ST., E., *A.* 442, 107, 109).

Lagert sich bei der Einw. von wenig Schwefelsäure in Methanol oder Aceton in Methyl-[α.γ.γ-triphenyl-allyl]-äther um (STRAUS, EHRENSTEIN, *A.* **442**, 108; ZIEGLER, RICHTER, SCHNELL, *A.* **443**, 176). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton und Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf Benzoesäure und Benzilsäure (Z., R., SCH., *A.* **443**, 176). Gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther α.γ.γ-Triphenyl-allylchlorid (Z., R., SCH., *A.* **443**, 179). Geht beim Aufbewahren der Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd in dimeres Triphenylallen über (ST., E., *A.* **442**, 109). Liefert beim Eintragen in konz. Schwefelsäure bei —15° bis —20° 1.3-Diphenyl-inden (Z., R., SCH., *A.* **443**, 179).

3. ***1.1.3-Triphenyl-propen-(2)-ol-(3), 1-Oxy-1.3.3-triphenyl-propen-(1)*** $C_{21}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH:C(OH)\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit ω.ω-Diphenyl-propiophenon, Syst. Nr. 657.

1-Methoxy-1.3.3-triphenyl-propen-(1) $C_{22}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzylidenacetophenon-dimethylacetal in Äther unter Erwärmen (STRAUS, EHRENSTEIN, *A.* **442**, 115). — Dickflüssiges, schwach gelbgrün fluorescierendes Öl. $Kp_{0,3}$: 182—185,5°. $D_4^{20,5}$: 1,0823. $n_D^{18,5}$: 1,6135. Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit hell citronengelber Farbe; wird durch konz. Schwefelsäure erst orange gefärbt, dann mit goldgelber Farbe gelöst. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton Benzophenon und Methylbenzoat. Bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Benzol entsteht ω.ω-Diphenyl-propiophenon.

4. ***1.1.2-Triphenyl-propen-(1)-ol-(3), 3-Oxy-1.1.2-triphenyl-propen-(1)*** $C_{21}H_{18}O = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot OH$.

3-Äthoxy-1.1.2-triphenyl-propen-(1) $C_{23}H_{22}O = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-1.1.2-triphenyl-propen-(1) mit absol. Alkohol (MEISENHEIMER, *A.* **456**, 150). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (?). F: 129°. Fast unlöslich in kaltem Eisessig und Alkohol, leicht löslich in anderen Lösungsmitteln.

5. ***3-Oxy-1.2-diphenyl-hydrinden*** $C_{21}H_{18}O = C_6H_4{<}{CH(OH) \atop CH(C_6H_5)}{>}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Neben 2.3-Diphenyl-hydrinden-(1) bei der Hydrierung von 1.2-Diphenyl-inden-(1)-on-(3) in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Propylalkohol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 220). — Nadeln (aus Essigester). Schmilzt nicht ganz scharf bei 146°. — Oxydiert sich leicht bei höherer Temperatur, z. B. beim Schmelzen oder beim Erhitzen der Lösung in Benzoesäuremethylester, unter Gelbfärbung.

6. ***1-Oxy-1.3-diphenyl-hydrinden*** $C_{21}H_{18}O = C_6H_4{<}{CH(C_6H_5) \atop C(C_6H_5)(OH)}{>}CH_2$.

2-Brom-1-methoxy-1.3-diphenyl-hydrinden $C_{22}H_{19}OBr = C_6H_4{<}{CH(C_6H_5) \atop C(C_6H_5)(O\cdot CH_3)}{>}CHBr$. *B.* Beim Kochen von 1.2-Dibrom-1.3-diphenyl-hydrinden mit Methanol (WEISS, LUFT, *M.* **48**, 341). — Krystalle (aus Methanol). F: 150—151°.

7. ***9-Oxy-9-benzyl-dihydroanthracen, 9-Benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{21}H_{18}O$, Formel I. *B.* Durch Einw. von 3 Mol Benzylmagnesiumchlorid auf Anthron in Äther unter Kühlung (BARNETT, COOK, WILTSHIRE, *Soc.* **1927**, 1729). — Krystallinisch. F: 50°. — Sehr unbeständig; geht beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator in 9-Benzyl-anthracen über.

1-Chlor-9-oxy-9-benzyl-dihydroanthracen, 1-Chlor-9-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{21}H_{17}OCl$, Formel II. *B.* Durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf 1-Chlor-anthron-(9) in Äther unter Kühlung (COOK, *Soc.* **1928**, 2805). — Krystallpulver (aus Benzol + Petroläther). F: 126—127°. — Liefert bei längerer Einw. von Eisessig-Salzsäure bei Zimmertemperatur 1-Chlor-9-benzyl-anthracen.

I. II. III. IV.

1.5-Dichlor-9-oxy-9-benzyl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{21}H_{16}OCl_2$, Formel III. *B.* Durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf 1.5-Dichlor-anthron in Äther unter Kühlung (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2358). — Krystalle (aus Methanol). F: 154°. — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig und etwas Salzsäure 1.5-Dichlor-9-benzyl-anthracen.

1.5.10-Trichlor-9-oxy-9-benzyl-dihydroanthracen, 1.5.10-Trichlor-9-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{21}H_{15}OCl_3$, Formel IV auf S. 708. *B.* Durch Einw. von 3 Mol Benzylmagnesiumchlorid auf 1.5-Dichlor-10-äthoxy-anthron-(9) oder 1.5-Dichlor-10-benzyloxy-anthron-(9) in Äther, Zersetzung mit Eis und Ammoniumchlorid und nachfolgende Behandlung mit Eisessig und konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (BARNETT, GOODWAY, *B.* **62**, 429). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 135° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit wäßr. Aceton in Gegenwart von Calciumcarbonat 1.5-Dichlor-9.10-dioxy-9-benzyl-dihydro-anthracen; beim Kochen mit Methanol und Calciumcarbonat erhält man den 10-Methyläther dieser Verbindung. Gibt mit Piperidin in Chloroform bei Zimmertemperatur 1.5-Dichlor-9-oxy-10-piperidino-9-benzyl-9.10-dihydro-anthracen.

10-Nitro-9-oxy-9-benzyl-dihydroanthracen, 10-Nitro-9-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{21}H_{17}O_3N = O_2N\cdot HC<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>C(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf eine Suspension von 9-Benzyl-anthracen in Eisessig bei Zimmertemperatur (COOK, *Soc.* **1926**, 2168). — Nadeln (aus Benzol und Petroläther). F: 160° (Zers.). — Wird bei kurzem Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Natronlauge nicht angegriffen, beim Erwärmen mit Pyridin auf 100° nur wenig verändert. Geht bei der Einw. von Mineralsäuren in Eisessig, besonders rasch bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure, in 10-Nitro-9-benzyl-anthracen über.

8. ***10-Oxy-9-benzyl-dihydroanthracen, 10-Benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{21}H_{18}O = C_6H_4<\substack{CH(CH_2\cdot C_6H_5)\\CH(OH)}>C_6H_4$ (H 726; E I 359). *B.* Durch Reduktion von 10-Benzyliden-anthron-(9) mit Zinkstaub und Ammoniak in Gegenwart von etwas Kupfersulfat auf dem Wasserbad (COOK, *Soc.* **1926**, 2165). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 122—125°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Eisessig, bei der Einw. von Phenylisocyanat in siedendem Benzol und beim Behandeln mit Acetanhydrid in Pyridin und nachfolgenden Umkrystallisieren aus Alkohol 9-Benzyl-anthracen.

E I 359, Z. 14 v. o. statt „Na_2SO_4“ lies „$Na_2S_2O_4$“.

1.5-Dichlor-10-oxy-9-benzyl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-10-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{21}H_{16}OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 1.5-Dichlor-10-benzyl-anthron-(9) mit Zinkstaub und siedendem alkoholischem Ammoniak (BARNETT, COOK, *Soc.* **1928**, 572). — Krystalle (aus Alkohol). F: 179°. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und etwas Salzsäure auf dem Wasserbad 1.5-Dichlor-9-benzyl-anthracen.

[Formel: $C_6H_5\cdot CH_2$, Cl, CH, CH, Cl, OH]

9. ***9-[α-Oxy-benzyl]-dihydroanthracen, Phenyl-[9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-carbinol*** $C_{21}H_{18}O = H_2C<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>CH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

1.5-Dichlor-9.10-dibrom-9-[α-methoxy-benzyl]-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9-[α-methoxy-benzyl]-anthracendibromid $C_{22}H_{16}OCl_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Brom auf 1.5-Dichlor-9-[α-methoxy-benzyl]-anthracen in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung mit Kältemischung (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2363). — Krystallpulver (aus Benzol + Petroläther). — Liefert beim Kochen mit Benzol 1.5-Dichlor-9-brom-anthracen und Benzaldehyd; zersetzt sich auch beim Erhitzen oder beim Aufbewahren.

[Formel: Cl, $CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$, CBr, CHBr, Cl]

10. ***9-Oxy-9-methyl-10-phenyl-dihydroanthracen, 9-Methyl-10-phenyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{21}H_{18}O = C_6H_4<\substack{C(CH_3)(OH)\\CH(C_6H_5)}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 10-Phenyl-anthron-(9) in Äther in der Kälte (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 181). — Schwach rötliche Prismen (aus Methanol). F: 162° (Zers.). — Gibt beim Kochen mit Eisessig-Salzsäure oder bei aufeinanderfolgender Einw. von Kalium und tert.-Butylchlorid in siedendem Xylol 9-Methyl-10-phenyl-anthracen.

11. ***10-Oxy-9-methyl-10-phenyl-dihydroanthracen, 10-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{21}H_{18}O = C_6H_4<\substack{CH(CH_3)\\C(C_6H_5)(OH)}>C_6H_4$.

1.5-Dichlor-10-oxy-9-methyl-10-phenyl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-10-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{21}H_{16}OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 1.5-Dichlor-10-methyl-anthron-(9) in Äther, anfangs unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (BARNETT, COOK, *B.* **61**, 318). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 144°. — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig und wäßr. Salzsäure auf dem Wasserbad 1.5-Dichlor-9-methyl-10-phenyl-anthracen.

[Formel: CH_3, Cl, CH, C, Cl, HO, C_6H_5]

5. 9-Oxy-9-methyl-10-benzyl-dihydroanthracen, 9-Methyl-10-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{22}H_{20}O = C_6H_4{<}{C(CH_3)(OH)\atop CH(CH_2\cdot C_6H_5)}{>}C_6H_4$.

1.8-Dichlor-9-oxy-9-methyl-10-benzyl-dihydroanthracen, 1.8-Dichlor-9-methyl-10-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{22}H_{18}OCl_2$, Formel I. *B.* Durch Einw. von 3 Mol Methylmagnesiumjodid auf 1.8-Dichlor-10-benzyl-anthron-(9) in Äther, anfangs unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 3070). — Krystalle (aus Methanol). F: 119°. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und etwas konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 1.8-Dichlor-10-benzyl-9-methylen-dihydroanthracen.

I. [Strukturformel: CH_3, OH, Cl, Cl, CH, $CH_2\cdot C_6H_5$] II. [Strukturformel: CH_3, OH, Cl, Cl, CH, $CH_2\cdot C_6H_5$]

4.5-Dichlor-9-oxy-9-methyl-10-benzyl-dihydroanthracen, 4.5-Dichlor-9-methyl-10-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{22}H_{18}OCl_2$, Formel II. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 3071). — Krystalle (aus Methanol). F: 141°. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure auf dem Wasserbad 4.5-Dichlor-10-benzyl-9-methylen-dihydroanthracen.

6. Oxy-Verbindungen $C_{23}H_{22}O$.

1. ***2-Methyl-1.1.4-triphenyl-cyclobutanol-(2)*** $C_{23}H_{22}O = {(C_6H_5)_2C—C(CH_3)\cdot OH \atop C_6H_5\cdot HC—CH_2}$ *B.* Durch Schütteln von 1.1.2-Triphenyl-cyclobutanon-(4) mit überschüssiger ätherischer Methylmagnesiumjodid-Lösung in der Kälte (STAUDINGER, RHEINER, *Helv.* **7**, 12). — Krystalle (aus Petroläther oder Ligroin). F: 132°. Ziemlich schwer löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Ligroin. — Zerfällt bei rascher Destillation unter Atmosphärendruck unter Bildung von α.α-Diphenyl-aceton und geringeren Mengen Triphenyläthylen, Styrol und Aceton. Lagert sich bei der Destillation im Hochvakuum oder beim Kochen mit 5%iger alkoholischer Kalilauge in 1.1.2(oder 2.3.3)-Triphenyl-pentanon-(4) um. Liefert beim Erhitzen mit $2^1/_2$ Mol Phenylisocyanat auf 100° eine Verbindung $C_{37}H_{32}O_3N_2$ (F: 181°), die bei der Verseifung ebenfalls in 1.1.2(oder 2.3.3)-Triphenyl-pentanon-(4) übergeht.

2. ***9-Oxy-9-propyl-10-phenyl-dihydroanthracen, 9-Propyl-10-phenyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{23}H_{22}O = C_6H_5\cdot HC{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 3 Mol Propylmagnesiumhalogenid auf 10-Phenyl-anthron-(9) in Äther, anfangs unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (BARNETT, COOK, WILTSHIRE, *Soc.* **1927**, 1729, 1730). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 148—150°; im vorgewärmten Bad liegt der Schmelzpunkt erheblich tiefer. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig allein oder unter Zusatz von Acetanhydrid oder wenig Salzsäure oder Schwefelsäure 9-Propyl-10-phenyl-anthracen.

7. 10-Oxy-9.9-diäthyl-10-phenyl-dihydroanthracen, 10.10-Diäthyl-9-phenyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{24}H_{24}O = C_6H_4{<}{C(C_2H_5)_2 \atop C(C_6H_5)(OH)}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 10.10-Diäthyl-anthron-(9) in Äther + Benzol bei Siedetemperatur (KEHRMANN, MONNIER, RAMM, *B.* **56**, 171). — Nadeln (aus Benzol). F: 111—112°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und Äther. Löst sich in konz. Salpetersäure mit gelblichroter Farbe, in konz. Überchlorsäure orangefarben, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol in den nicht näher beschriebenen Äthyläther über. Wird durch alkoh. Schwefelsäure zu 9.9-Diäthyl-10-phenyl-dihydroanthracen reduziert.

8. Oxy-Verbindungen $C_{40}H_{56}O$.

1. ***Rubixanthin*** $C_{40}H_{56}O = HO\cdot HC{<}{CH_2\cdot C(CH_3)_2 \atop CH_2\cdot C(CH_3)}{>}C\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2(?)$ s. H **30**, 93.

2. ***Kryptoxanthin***, Caricaxanthin $C_{40}H_{56}O = H_2C{<}{CH_2\cdot C(CH_3)_2 \atop CH_2\cdot C(CH_3)}{>}C\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C{<}{C(CH_3)_2\cdot CH_2 \atop C(CH_3)\cdot CH_2}{>}CH\cdot OH(?)$ s. H **30**, 93.

15. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O$.

3-Oxy-9-phenyl-fluorenyl-(9) $C_{19}H_{13}O$, s. nebenstehende Formel (R = H).

3-Methoxy-9-phenyl-fluorenyl-(9) $C_{20}H_{15}O$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Lösungen von 3-Methoxy-9-phenyl-fluorenyl-(9) entstehen bei der Einw. von Sonnenlicht auf 4-Methoxy-triphenylmethyl in Benzol (GOMBERG, BÜCHLER, *Am. Soc.* **45**, 219) und beim Schütteln von 9-Chlor-3-methoxy-9-phenyl-fluoren mit fein verteiltem Silber in Brombenzol (G., B., *Am. Soc.* **45**, 220). — Die purpurrote Lösung in Brombenzol wird beim Erwärmen tieferfarbig und hellt sich beim Abkühlen wieder auf. Beim Leiten von Luft durch die Lösung in Benzol entsteht Bis-[3-methoxy-9-phenyl-fluorenyl-(9)]-peroxyd.

16. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{14}O$.

1. *10-Oxy-9-phenyl-anthracen, 10-Phenyl-anthranol-(9)* $C_{20}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 10-Phenyl-anthron-(9), Syst. Nr. 658.

10-Methoxy-9-phenyl-anthracen, Methyl-[10-phenyl-anthranyl-(9)]-äther $C_{21}H_{16}O = C_6H_5\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von p-Toluol-sulfonsäure-methylester auf 10-Phenyl-anthron-(9) in siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BARNETT, COOK, *Soc.* **123**, 2637). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Methyläthylketon). F: 161—163° (B., C.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem Methyläthylketon und Eisessig; die Lösungen fluorescieren stark violett (B., C.). — Wird beim Erhitzen mit Eisessig und etwas konz. Salzsäure auf dem Wasserbad unter Bildung von 10-Phenyl-anthron-(9) hydrolysiert (B., C.). Beim Einleiten von Stickstoffdioxyd in eine Lösung in Chloroform unter Kühlung mit Kältemischung entsteht 10-Oxy-10-phenyl-anthron-(9) (B., *Soc.* **127**, 2044). Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur 10-Nitro-10-phenyl-anthron-(9) (B., C., *Soc.* **123**, 2641). Liefert mit Natrium in Äther 9.10.9′.10′-Tetranatrium-10.10′-diphenyl-9.10.9′.10′-tetrahydro-dianthranyl-(9.9′) (Syst. Nr. 2357) (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 39).

10-Acetoxy-9-phenyl-anthracen, [10-Phenyl-anthranyl-(9)]-acetat $C_{22}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 727). *B.* Durch Erwärmen von 10-Phenyl-anthron-(9) mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, COOK, *Soc.* **123**, 2637). — Krystalle (aus Alkohol + Methyläthylketon). — In Eisessig suspendiertes 10-Acetoxy-9-phenyl-anthracen liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) hauptsächlich 10-Oxy-10-phenyl-anthron-(9); beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) entstehen außerdem beträchtliche Mengen 10-Nitro-10-phenyl-anthron-(9) (B., C., *Soc.* **123**, 2641).

1.5-Dichlor-10-äthoxy-9-phenyl-anthracen, Äthyl-[1.5-dichlor-10-phenyl-anthranyl-(9)]-äther $C_{22}H_{16}OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben geringeren Mengen 1.5-Dichlor-9.10-diäthoxy-9-phenyl-dihydroanthracen beim Kochen von 1.5.9.10-Tetrachlor-9-phenyl-dihydroanthracen mit Alkohol (BARNETT, MATTHEWS, *B.* **59**, 678). — Gelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 124°.

1.5-Dichlor-10-acetoxy-9-phenyl-anthracen, [1.5-Dichlor-10-phenyl-anthranyl-(9)]-acetat $C_{22}H_{14}O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot C_{14}H_6Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 1.5-Dichlor-10-phenyl-anthron-(9) mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, MATTHEWS, *B.* **59**, 675). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. — Liefert mit Chlor in Gegenwart von wenig Jod in Tetrachlorkohlenstoff 1.5.10-Trichlor-10-phenyl-anthron-(9); reagiert analog mit Brom in Schwefelkohlenstoff. Gibt mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig beim Erwärmen auf 60° 1.5-Dichlor-10-nitro-10-phenyl-anthron-(9), bei kurzem Aufkochen 1.5-Dichlor-10-oxy-10-phenyl-anthron-(9).

2. *9-[2-Oxy-benzyliden]-fluoren, 9-Salicyliden-fluoren* $C_{20}H_{14}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!C{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2.7-Dibrom-9-[2-methoxy-benzyliden]-fluoren $C_{21}H_{14}OBr_2$, Formel I auf S. 712. *B.* Aus 2.7-Dibrom-fluoren und 2-Methoxy-benzaldehyd in siedender Natriumäthylat-Lösung (SIEGLITZ, *B.* **56**, 1237, 1240). — Orangegelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 154—155°.

2-Nitro-9-[2-methoxy-benzyliden]-fluoren $C_{21}H_{15}O_3N$, Formel II (R = CH_3). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LOEVENICH, LOESER, *J. pr.* [2] **116**, 325, 327). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 212—213° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther.

2-Nitro-9-[2-äthoxy-benzyliden]-fluoren $C_{22}H_{17}O_3N$, Formel II (R = C_2H_5). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (LOEVENICH, LOESER, *J. pr.* [2] **116**, 325, 327). — Citronengelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 162—163,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther.

I. (Br, Br; CH·C_6H_4·O·CH_3) II. (CH·C_6H_4·O·R; NO_2) III. (Cl, Cl; CH·C_6H_4·O·CH_3)

3. ***9-[4-Oxy-benzyliden]-fluoren*** $C_{20}H_{14}O = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

9-Anisyliden-fluoren, [4-Methoxy-phenyl]-dibenzofulven $C_{21}H_{16}O = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 727). Zur Bildung aus Fluoren und Anisaldehyd (THIELE, HENLE, *A.* **347**, 300) vgl. SCHLENK, BERGMANN, *B.* **62**, 749; BE., *B.* **63** [1930], 1619; KLIEGL, WENG, WIEST, *B.* **63**, 1632. — F: 130—131° (K., W., W., *B.* **63**, 1265 Anm. 13). Absorptionsspektrum in Methyläthylketon-Lösung: JONESCU, *Bulet. Cluj* **2**, 297; *C.* **1925** I, 2221. — Pikrat $C_{21}H_{16}O + 2C_6H_3O_7N_3$. Leuchtend ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 121° (Zers.) SIEGLITZ, *B.* **53**, 1236).

2.7-Dichlor-9-[4-methoxy-benzyliden]-fluoren, 2.7-Dichlor-9-anisyliden-fluoren $C_{21}H_{14}OCl_2$, Formel III. *B.* Durch Kondensation von 2.7-Dichlor-fluoren mit Anisaldehyd in siedender Natriumäthylat-Lösung (SIEGLITZ, SCHATZKES, *B.* **54**, 2074, 2076). — Tiefgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 126—127°.

2.7-Dibrom-9-[4-methoxy-benzyliden]-fluoren, 2.7-Dibrom-9-anisyliden-fluoren $C_{21}H_{14}OBr_2$, Formel I. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SIEGLITZ, *B.* **53**, 1237, 1240). — Tiefgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 132—133°.

2-Nitro-9-[4-methoxy-benzyliden]-fluoren, 2-Nitro-9-anisyliden-fluoren $C_{21}H_{15}O_3N$, Formel II (R = CH_3). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (LOEVENICH, LOESER, *J. pr.* [2] **116**, 325, 327). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 146—147° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther.

2-Nitro-9-[4-äthoxy-benzyliden]-fluoren $C_{22}H_{17}O_3N$, Formel II (R = C_2H_5). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (LOEVENICH, LOESER, *J. pr.* [2] **116**, 325, 328). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 156—157° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther.

4. ***4-Oxy-dinaphthyl-(1.1')*** $C_{20}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

5'-Nitro-4-äthoxy-dinaphthyl-(1.1') $C_{22}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Jod-1-äthoxy-naphthalin mit 5-Jod-1-nitro-naphthalin in Gegenwart von Kupferpulver im Kohlendioxyd-Strom auf 220° (TANAKA, *Chem. N.* **131**, 49; *C.* **1925** II, 1599). — Einheitlichkeit fraglich. Braune Tafeln (aus Eisessig). F: 223°.

(Formel: O_2N; O·C_2H_5)

2. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{16}O$.

1. ***1.1.3-Triphenyl-propin-(2)-ol-(1), 3-Oxy-1.3.3-triphenyl-propin-(1), Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol, Diphenyl-phenyläthinyl-carbinol*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$ (H 727; E I 359). *B.* Zur Bildung aus Phenylbenzoylacetylen und Phenylmagnesiumbromid (KOHLER, *Am.* **38**, 561) vgl. MOUREU, DUFRAISSE, MACKALL, *Bl.* [4] **33**, 937; zur Bildung aus Benzophenon und Phenylacetylen-magnesiumbromid (JOZITSCH, Ж. **39**, 655; *Bl.* [4] **6**, 99) vgl. HESS, WELTZIEN, *B.* **54**, 2518; MOU., DU., MACK., *Bl.* [4] **33**, 938; MOU., DU., BLATT, *Bl.* [4] **35**, 1418. Durch Einw. von 2 Mol Phenylmagnesiumbromid auf 1 Mol Phenylpropiolsäureäthylester in Äther (WILSON, HYSLOP, *Soc.* **123**, 2614). Beim Kochen von 3-Chlor-1.3.3-triphenyl-propin-(1) mit wäßr. Aceton (MOU., DU., MACK., *Bl.* [4] **33**, 940). — Krystalle (aus Ligroin). F: 82° (HESS, WE.), 81—82° (MOU., DU., BL.), 80—81° (WI., HY.). Kp_1: ca. 220° (WI., HY.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2571 kcal/Mol (LANDRIEU, BLATT, *Bl.* [4] **35**, 1426).

Löst sich in konz. Schwefelsäure oder in Eisessig-Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die infolge Umlagerung in α.α-Diphenyl-β-benzoyl-äthylen rasch in Gelb übergeht

(K. H. MEYER, SCHUSTER, *B.* **55**, 821; vgl. HESS, WELTZIEN, *B.* **54**, 2518); diese Umlagerung erfolgt auch beim Aufbewahren einer Lösung in Äther + konz. Schwefelsäure bei —78° (unter denselben Farberscheinungen) (WELTZIEN, MICHEEL, HESS, *A.* **433**, 265), beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung, beim Kochen mit Acetylchlorid, Acetanhydrid oder Thionylchlorid (MEY., SCH.) und beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelsäure oder Salzsäure (MOUREU, DUFRAISSE, MACKALL, *Bl.* [4] **33**, 935, 938), während man beim Behandeln mit methylalkoholischer Schwefelsäure oder beim Kochen mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd den Methyläther (s. u.) erhält (ZIEGLER, TRIPP, *B.* **57**, 420; MOU., DU., BLATT, *Bl.* [4] **35**, 1419). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium α.α.γ-Triphenyl-propylalkohol (SALKIND, ZIZIANOWA, Ж. **50**, 23; *C.* **1923** III, 1391; WIELAND, KLOSS, *A.* **470**, 216). Gibt beim Behandeln mit Titan(III)-chlorid in wäßr. Alkohol 1.3.3.4.4.6-Hexaphenyl-hexadiin (WIE., K., *A.* **470**, 217). Bei der Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff oder von Jod in Schwefelkohlenstoff entstehen harzige Produkte (MOUREU, DUFRAISSE, MACKALL, *Bl.* [4] **33**, 939). Beim Erhitzen in Gegenwart von Chlorwasserstoff erhält man geringe Mengen Rubren (E II 5, 725) (ROBIN, *C. r.* **189**, 338). Gibt mit Phosphortrichlorid in Benzol 3-Chlor-1.3.3-triphenyl-propin-(1) (MOU., DU., MACK, *Bl.* [4] **33**, 939). Läßt sich nicht acetylieren oder benzoylieren (MOU., DU., MACK., *Bl.* [4] **33**, 938). Reagiert mit Äthylmagnesiumbromid unter Gasentwicklung (MOU., DU., MACKALL, *Bl.* [4] **33**, 935). Gibt mit Überchlorsäure in Eisessig und mit Zinn(IV)-chlorid in Benzol oder in Äthylchlorid bei —78° orangerote bis rote unbeständige Niederschläge (HESS, WELTZIEN, *B.* **54**, 2519; WELTZIEN, MICHEEL, HESS, *A.* **433**, 263).

Methyläther, 3-Methoxy-1.3.3-triphenyl-propin-(1) $C_{22}H_{18}O = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3-Chlor-1.3.3-triphenyl-propin-(1) mit Natriummethylat-Lösung (MOUREU, DUFRAISSE, BLATT, *Bl.* [4] **35**, 1418). Aus Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol beim Behandeln mit methylalkoholischer Schwefelsäure (ZIEGLER, TRIPP, *B.* **57**, 420; M., D., B., *Bl.* [4] **35**, 1419; vgl. M., D., MACKALL, *Bl.* [4] **33**, 935) oder beim Kochen mit Methyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (M., D., B.). Bei kurzer Einw. von kalter methylalkoholischer Schwefelsäure auf den Äthyläther oder Propyläther des Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinols (M., D., B., *Bl.* [4] **35**, 1422, 1423). Aus dem Acetat des Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinols beim Kochen mit Methanol (M., D., HOUGHTON, *Bl.* [4] **41**, 55).

Krystalle (aus Alkohol), Tafeln (aus Benzol + Methanol). F: 124° (MOUREU, DUFRAISSE, BLATT, *Bl.* [4] **35**, 1419), 123—124° (ZIEGLER, TRIPP, *B.* **57**, 420). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2737 kcal/Mol (LANDRIEU, BLATT, *Bl.* [4] **35**, 1428). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) bei 15,8—16° in Methanol: 0,2, in Alkohol: 0,2, in Propylalkohol: 0,5; in Petroläther (Kp: 50—60°): 0,9 (MOUREU, DUFRAISSE, BLATT, *Bl.* [4] **35**, 1423). — Gibt beim Erhitzen Rubren (E II 5, 725) und andere Produkte (ROBIN, *C. r.* **189**, 339). Liefert beim Behandeln mit Schwefelsäure in Eisessig oder mit Bromwasserstoff in Benzol oder bei längerem Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure α.α-Diphenyl-β-benzoyl-äthylen (M., D., B., *Bl.* [4] **35**, 1421, 1422; vgl. ZIEGLER, TRIPP, *B.* **57**, 420). Ist gegen Alkalien sehr beständig (M., D., B.).

Äthyläther, 3-Äthoxy-1.3.3-triphenyl-propin-(1) $C_{23}H_{20}O = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei kurzer Einw. von kalter alkoholischer Schwefelsäure auf Diphenyl-phenyl-acetylenyl-carbinol (MOUREU, DUFRAISSE, BLATT, *Bl.* [4] **35**, 1420). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51—52° (M., D., B.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2889 kcal/Mol (LANDRIEU, BLATT, *Bl.* [4] **35**, 1429). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) bei 15,9—16° in Methanol: 2,8; in Alkohol: 3,5; in Propylalkohol: 7,5; in Petroläther (Kp: 50—60°): 41,4 (M., D., B., *Bl.* [4] **35**, 1423). — Gibt beim Erhitzen Rubren und andere Produkte (ROBIN, *C. r.* **189**, 339). Geht bei kurzer Einw. von kalter methylalkoholischer Schwefelsäure in den Methyläther (s. o.), bei ca. 1-stdg. Einw. von alkoh. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in α.α-Diphenyl-β-benzoyl-äthylen über (M., D., B., *Bl.* [4] **35**, 1421, 1422).

Propyläther, 3-Propyloxy-1.3.3-triphenyl-propin-(1) $C_{24}H_{22}O = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Propylalkohol und konz. Schwefelsäure auf Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol in der Kälte (MOUREU, DUFRAISSE, BLATT, *Bl.* [4] **35**, 1420). — Krystalle (aus Propylalkohol). F: 42—43°; Kp_3: 198° (M., D., B.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 3045 kcal/Mol (LANDRIEU, BLATT, *Bl.* [4] **35**, 1429, 1430). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) bei 16—16,2° in Methanol: 4,9; in Alkohol: 5,0; in Propylalkohol: 11,0; in Petroläther (Kp: 50—60°): 166,0 (M., D., B.). — Verhält sich gegen Schwefelsäure in Methanol und Propylalkohol analog dem Äthyläther (M., D., B.).

Acetat, 3-Acetoxy-1.3.3-triphenyl-propin-(1) $C_{23}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-1.3.3-triphenyl-propin-(1) und Silberacetat in siedendem Benzol (MOUREU, DUFRAISSE, HOUGHTON, *Bl.* [4] **41**, 54). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 93—94° (Maquennescher Block) (M., D., H.). — Ist im Vakuum, namentlich über Schwefelsäure, mehrere Monate haltbar; zersetzt sich an der Luft unter Gelbfärbung und Säure-

abgabe (M., D., H.). Gibt beim Erhitzen größere Mengen Rubren (Robin, *C. r.* **189**, 338). Wird durch siedende wäßrige Kalilauge nicht verändert, durch siedende alkoholische Kalilauge unter Bildung von Diphenylphenylacetylenyl-carbinol hydrolysiert (M., D., H.). Gibt beim Kochen mit Methanol den Methyläther (S. 713) (M., D., H.).

Propionat, 3-Propionyloxy-1.3.3-triphenyl-propin-(1) $C_{24}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot C:C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Moureu, Dufraisse, Houghton, *Bl.* [4] **41**, 54). — F: 83—84° (Maquennescher Block) (M., D., H.). — Gibt beim Erhitzen Rubren und andere Produkte (Robin, *C. r.* **189**, 338).

Butyrat, 3-Butyryloxy-1.3.3-triphenyl-propin-(1) $C_{25}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot C:C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Moureu, Dufraisse, Houghton, *Bl.* [4] **41**, 55). — F: 73—74° (Maquennescher Block) (M., D., H.). — Gibt beim Erhitzen Rubren und andere Produkte (Robin, *C. r.* **189**, 338).

Bis-[4-chlor-phenyl]-phenylacetylenyl-carbinol $C_{21}H_{14}OCl_2 = C_6H_5\cdot C:C\cdot C(C_6H_4Cl)_2\cdot OH$. *B.* Aus Phenylacetylen-natrium und 4.4'-Dichlor-benzophenon in Äther (K. H. Meyer, Schuster, *B.* **55**, 822). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 163—164°. Leicht löslich in absol. Alkohol, schwerer in Eisessig, Benzol und Äther, schwer in Benzin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure unverändert mit kirschroter, in dünner Schicht violetter Farbe, die auf Zusatz von Eisessig oder Wasser über Orangerot in Gelb übergeht. Lagert sich unter dem Einfluß von wenig konz. Schwefelsäure in Eisessig oder auch von Acetylchlorid oder Chlorwasserstoff in Äther in α.α-Bis-[4-chlor-phenyl]-β-benzoyl-äthylen um.

2. ***3-Oxy-1.3-diphenyl-inden*** $C_{21}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel.

2-Brom-3-äthoxy-1.3-diphenyl-inden $C_{23}H_{19}OBr = C_6H_5\cdot C{<}^{C_6H_4}_{CBr}{>}C(C_6H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dibrom-1.3-diphenyl-inden mit Alkohol (Barré, Kohler, *Am. Soc.* **50**, 2040). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130—131°. Unlöslich in kaltem Alkohol. — Gibt beim Ozonisieren in Äthylbromid und Behandeln des Ozonids mit Wasser 1.2-Dibenzoyl-benzol. Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine intensive rote Färbung.

2-Brom-3-acetoxy-1.3-diphenyl-inden $C_{23}H_{17}O_2Br = C_6H_5\cdot C{<}^{C_6H_4}_{CBr}{>}C(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von 2-Brom-1-phenyl-inden-(1)-on-(3) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol und Kochen des erhaltenen Carbinols mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Weiss, Luft, *M.* **48**, 343). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). F: 115—117°.

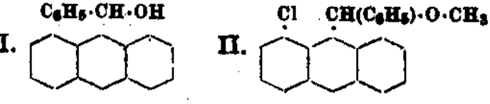
3. ***10-Oxy-9-benzyl-anthracen, 10-Benzyl-anthranol-(9)*** $C_{21}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 10-Benzyl-anthron-(9), Syst. Nr. 658.

10-Acetoxy-9-benzyl-anthracen, [10-Benzyl-anthranyl-(9)]-acetat $C_{23}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 10-Benzyliden-anthron-(9) mit Zinkstaub und Acetanhydrid auf 150—155° (Cook, *Soc.* **1926**, 2165). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 210—211°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol mit intensiver violetter Fluorescenz. — Wird durch alkoh. Kalilauge hydrolysiert.

4.5-Dichlor-10-acetoxy-9-benzyl-anthracen, [1.8-Dichlor-10-benzyl-anthranyl-(9)]-acetat $C_{23}H_{16}O_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1.8-Dichlor-10-benzyl-anthron-(9) mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (Barnett, Wiltshire, *B.* **62**, 3070). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 176°.

4. ***9-[α-Oxy-benzyl]-anthracen, Phenyl-anthranyl-(9)-carbinol*** $C_{21}H_{16}O$, Formel I.

1-Chlor-9-[α-methoxy-benzyl]-anthracen $C_{22}H_{17}OCl$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-10-methoxy-9-benzyliden-dihydroanthracen (S. 716) mit Methanol und konz.



Salzsäure (Cook, *Soc.* **1928**, 2808). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°. Die Lösungen fluorescieren stark violett. — Gibt beim Behandeln mit Brom in kaltem Schwefelkohlenstoff und Kochen des entstandenen Bromids mit Benzol 1-Chlor-9.10-dibrom-anthracen. Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine siedende Lösung in Benzol entsteht 1-Chlor-10-brom-9-benzyliden-dihydroanthracen.

1-Chlor-9-[α-acetoxy-benzyl]-anthracen $C_{23}H_{17}O_2Cl = C_{14}H_8Cl \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-10-brom-9-benzyliden-dihydroanthracen mit Natriumacetat und Eisessig (COOK, *Soc.* **1928**, 2802, 2808). Durch Kochen von 1-Chlor-10-oxy-9-benzyliden-dihydroanthracen (S. 716) mit Acetanhydrid und Eisessig (C., *Soc.* **1928**, 2809). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 157—158°.

4-Chlor-9-[α-oxy-benzyl]-anthracen $C_{21}H_{15}OCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht aus 4-Chlor-9-[α-brom-benzyl]-anthracen beim Kochen mit wäßr. Aceton in Gegenwart von Calciumcarbonat und bei der Umsetzung mit Natriumacetat in siedendem Eisessig und Hydrolyse des entstandenen Acetats mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (COOK, *Soc.* **1928**, 2809). — Gelbliches, fluorescierendes Krystallpulver (aus Benzol + Petroläther). F: 98—100°. — Gibt mit siedender alkoholischer Kalilauge keine Färbung.



4-Chlor-9-[α-methoxy-benzyl]-anthracen $C_{22}H_{17}OCl = C_{14}H_8Cl \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf 4-Chlor-9-[α-oxy-benzyl]-anthracen (COOK, *Soc.* **1928**, 2810). Beim Kochen von 4-Chlor-9-[α-brom-benzyl]-anthracen mit Methanol und Calciumcarbonat (C.). — Blaßgelbe Krystalle (aus Methyläthylketon + Alkohol). F: 144°. Die Lösungen fluorescieren. — Bleibt bei längerem Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure unverändert. Liefert beim Behandeln mit Brom in kaltem Schwefelkohlenstoff und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol 4-Chlor-9-brom-anthracen und Benzaldehyd.

4-Chlor-9-[α-äthoxy-benzyl]-anthracen $C_{23}H_{19}OCl = C_{14}H_8Cl \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-9-[α-brom-benzyl]-anthracen mit Alkohol und Calciumcarbonat (COOK, *Soc.* **1928**, 2810). — Gelbliche Krystallaggregate (aus Alkohol). F: 135—137°. Die Lösungen fluorescieren. — Bleibt beim Kochen mit alkoh. Salzsäure unverändert.

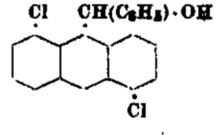
4-Chlor-9-[α-acetoxy-benzyl]-anthracen $C_{23}H_{17}O_2Cl = C_{14}H_8Cl \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Chlor-9-[α-oxy-benzyl]-anthracen mit Acetanhydrid und Pyridin (COOK, *Soc.* **1928**, 2810). — Blaßgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 129—130°.

1.4-Dichlor-9-[α-methoxy-benzyl]-anthracen $C_{22}H_{16}OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 1.4-Dichlor-10-methoxy-9-benzyliden-dihydroanthracen (S. 716) mit Methanol und etwas Salzsäure (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 1973). — Krystallisiert schwer; wird aus Methanol hellgelb erhalten. F: 118°. Die Lösungen fluorescieren.

1.4-Dichlor-9-[α-äthoxy-benzyl]-anthracen $C_{23}H_{18}OCl_2 = C_{14}H_7Cl_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 1.4-Dichlor-10-äthoxy-9-benzyliden-dihydroanthracen (S. 716) mit Alkohol und etwas Salzsäure (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 1973). — Krystallisiert ziemlich schwer; wird aus Alkohol hellgelb erhalten. F: 135°. Die Lösungen fluorescieren.

1.4-Dichlor-9-[α-acetoxy-benzyl]-anthracen $C_{23}H_{16}O_2Cl_2 = C_{14}H_7Cl_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man kocht 1.4-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-dihydroanthracen 3 Min. mit Eisessig und wasserfreiem Kaliumacetat und erhitzt das bei 160—190° unscharf schmelzende Reaktionsprodukt 2 Stdn. mit Eisessig zum Sieden (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 1973). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig oder Benzol + Petroläther). F: 208°.

1.5-Dichlor-9-[α-oxy-benzyl]-anthracen $C_{21}H_{14}OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 1.5-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-dihydroanthracen (E II 5, 648) mit wäßr. Aceton (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2361) und beim Kochen von 1.5-Dichlor-10-oxy-9-benzyliden-dihydroanthracen (S. 717) mit Aceton und 2n-Schwefelsäure (B., C., M., *B.* **60**, 2362). Durch Kochen von 1.5-Dichlor-[9-α-acetoxy-benzyl]-anthracen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (B., C., M.). — Hellgelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 155° (B., C., M.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: BARNETT, COOK, ELLISON, *Soc.* **1928**, 888. — Wird durch Bromwasserstoff in siedendem Toluol wieder in 1.5-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-dihydroanthracen übergeführt (B., C., M.). Gibt mit methylalkoholischer Salzsäure und mit alkoh. Schwefelsäure die entsprechenden Äther, mit siedendem Eisessig das Acetat, reagiert aber nicht mit Phenylisocyanat in siedendem Benzol oder mit Diazomethan in Äther (B., C., M.).



1.5-Dichlor-9-[α-methoxy-benzyl]-anthracen $C_{22}H_{16}OCl_2 = C_{14}H_7Cl_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1.5-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-dihydroanthracen (E II 5, 648) mit Methanol (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2362). Entsteht aus 1.5-Dichlor-9-[α-oxy-benzyl]-anthracen (s. o.) und aus 1.5-Dichlor-10-oxy-9-benzyliden-dihydroanthracen (S. 717) sowie aus dessen Methyläther beim Kochen mit Methanol und etwas konz. Salzsäure (B., C., M., *B.* **60**, 2363). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 156—157° (B., C., M.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: BARNETT, COOK, ELLISON, *Soc.* **1928**, 888. Fluoresciert in Lösung violett (B., C., M.). — Gibt mit Brom in kaltem Schwefelkohlen-

stoff 1.5-Dichlor-9.10-dibrom-9-[α-methoxy-benzyl]-dihydroanthracen (B., C., M., *B.* **60**, 2363). Liefert bei der Einw. von überschüssigem Stickstoffdioxyd in Chloroform unter Kühlung mit Kältemischung eine Verbindung $C_{22}H_{16}O_5N_2Cl_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{22}H_{16}O_5N_2Cl_2$. *B.* s. o. — Farbloses Krystallpulver (aus Chloroform + Petroläther). F: 170° (Zers.) (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2366). — Geht beim Erwärmen mit Pyridin auf dem Wasserbad in eine Verbindung $C_{22}H_{15}O_3NCl_2$ (gelbes Krystallpulver aus wäßr. Alkohol; F: 145°) über.

1.5-Dichlor-9-[α-äthoxy-benzyl]-anthracen $C_{23}H_{18}OCl_2 = C_{14}H_7Cl_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Neben wenig 1.5-Dichlor-10-äthoxy-9-benzyliden-dihydroanthracen beim Kochen von 1.5-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen mit Alkohol (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2363). Aus 1.5-Dichlor-9-[α-oxy-benzyl]-anthracen und aus 1.5-Dichlor-10-oxy-9-benzyliden-dihydroanthracen (S. 717) beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure (B., C., M.). — Grünlichgelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 113°.

1.5-Dichlor-9-[α-acetoxy-benzyl]-anthracen $C_{23}H_{16}O_2Cl_2 = C_{14}H_7Cl_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 1.5-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-dihydroanthracen mit Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2362). Aus 1.5-Dichlor-9-[α-oxy-benzyl]-anthracen durch Kochen mit Eisessig oder besser durch Erwärmen mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (B., C., M.). Beim Kochen von 1.5-Dichlor-10-oxy-9-benzyliden-dihydroanthracen und von 1.5-Dichlor-10-acetoxy-9-benzyliden-dihydroanthracen mit Eisessig (B., C., M.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Pyridin). F: 187—188°. — Liefert beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge 1.5-Dichlor-9-[α-oxy-benzyl]-anthracen.

1.5-Dichlor-9-[4-chlor-α-methoxy-benzyl]-anthracen $C_{22}H_{15}OCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht aus 1.5-Dichlor-10-methoxy-9-[4-chlor-benzyliden]-dihydroanthracen (S. 717) sowie aus dem entsprechenden Äthoxy- und Acetoxy-Derivat beim Kochen mit Methanol und etwas Salzsäure (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 3076). — Grüngelbe Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 174°.

5. ***10-Oxy-9-benzyliden-dihydroanthracen, 10-Benzyliden-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH{:}C{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CH \cdot OH$.

1-Chlor-10-oxy-9-benzyliden-dihydroanthracen, 4-Chlor-10-benzyliden-9.10-dihydroanthranol-(9) $C_{21}H_{15}OCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-10-brom-9-benzyliden-dihydroantbracen (E II 5, 647) mit Calciumcarbonat und wäßr. Aceton (COOK, *Soc.* **1928**, 2802, 2807). — Krystallpulver (aus Toluol). F: 185°. — Gibt mit Acetanhydrid in Pyridin bei Zimmertemperatur 1-Chlor-10-acetoxy-9-benzyliden-dihydroanthracen, in siedendem Eisessig 1-Chlor-9-[α-acetoxy-benzyl]-anthracen (S. 715). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge tritt eine intensive orangerote Färbung auf.

1-Chlor-10-methoxy-9-benzyliden-dihydroanthracen $C_{22}H_{17}OCl = C_6H_4{<}^{C(:CH \cdot C_6H_5)}_{CH(O-CH_3)}{>}C_6H_3Cl$. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-10-brom-9-benzyliden-dihydroanthracen mit Methanol in Gegenwart von Calciumcarbonat (COOK, *Soc.* **1928**, 2802, 2808). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 129—130°. — Lagert sich beim Kochen mit Methanol und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad in 1-Chlor-9-[α-methoxy-benzyl]-anthracen (S. 714) um.

1-Chlor-10-acetoxy-9-benzyliden-dihydroanthracen $C_{23}H_{17}O_2Cl = C_6H_4{<}^{C(=CH-C_6H_5)}_{CH(O \cdot CO \cdot CH_3)}{>}C_6H_3Cl$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf 1-Chlor-10-oxy-9-benzyliden-dihydroanthracen in Pyridin bei Zimmertemperatur (COOK, *Soc.* **1928**, 2807). — Krystalle (aus Äthylacetat + Alkohol). F: 151—153°.

1.4-Dichlor-10-methoxy-9-benzyliden-dihydroanthracen $C_{22}H_{16}OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 1.4-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-dihydroanthracen (E II 5, 648) mit Methanol in Gegenwart von Calciumcarbonat (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 1972). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 185°. — Lagert sich beim Kochen mit Methanol und etwas Salzsäure in 1.4-Dichlor-9-[α-methoxy-benzyl]-anthracen (S. 715) um.

1.4-Dichlor-10-äthoxy-9-benzyliden-dihydroanthracen $C_{23}H_{18}OCl_2 = C_6H_4{<}^{C(:CH \cdot C_6H_5)}_{CH(O \cdot C_2H_5)}{>}C_6H_2Cl_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 1973). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 158°. — Lagert sich

beim Kochen mit Alkohol und etwas Salzsäure in 1.4-Dichlor-9-[α-äthoxy-benzyl]-anthracen (S. 715) um.

1.5-Dichlor-10-oxy-9-benzyliden-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-10-benzyliden-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{21}H_{14}OCl_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. COOK, *B.* **60**, 2367; *Soc.* **1928**, 2804; vgl. a. BARNETT, GOODWAY, *B.* **62**, 423. — *B.* Durch Kochen von 1.5-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-dihydroanthracen (E II **5**, 648) mit wäßr. Aceton in Gegenwart von Calciumcarbonat (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2360). Beim Kochen von N-[1.5-Dichlor-10-benzyliden-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-pyridiniumbromid mit Wasser (B., C., M.). — Prismen (aus Toluol). F: 205—207° (B., C., M.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: BARNETT, COOK, ELLISON, *Soc.* **1928**, 888, 890. — Wird beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbad nicht reduziert (B., C., M., *B.* **60**, 2360). Liefert beim Kochen mit alkoh. Natronlauge 1.5-Dichlor-10-benzyl-anthron-(9) (COOK, *Soc.* **1928**, 2804). Beim Kochen mit Aceton und 2n-Schwefelsäure entsteht neben geringen Mengen eines unlöslichen Produkts 1.5-Dichlor-9-[α-oxy-benzyl]-anthracen (S. 715); beim Kochen mit Methanol und etwas konz. Salzsäure erhält man den Methyläther, beim Erwärmen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure den Äthyläther, beim Kochen mit Eisessig das Acetat dieser Verbindung (B., C., M., *B.* **60**, 2362, 2363). Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad 1.5-Dichlor-10-acetoxy-9-benzyliden-dihydro-anthracen (B., C., M., *B.* **60**, 2360). Gibt mit Phenylisocyanat in siedendem Benzol das entsprechende Phenylurethan (F: 104—106° [Zers.]) (B., C., M., *B.* **60**, 2360). Reagiert nicht mit Diazomethan in Äther (B., C., M., *B.* **60**, 2360).

$C_6H_5\cdot CH$ Cl; C; CH; Cl; OH

1.5 - Dichlor - 10 - methoxy - 9 - benzyliden - dihydroanthracen $C_{22}H_{16}OCl_2$ = $C_6H_3Cl{<}{C(:CH\cdot C_6H_5) \atop CH(O-CH_3)}{>}C_6H_3Cl$. Zur Konstitution vgl. COOK, *B.* **60**, 2367; *Soc.* **1928**, 2804; vgl. a. BARNETT, GOODWAY, *B.* **62**, 423. — *B.* Durch Kochen von 1.5-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-dihydroanthracen mit Methanol in Gegenwart von Calciumcarbonat (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2361). Beim Kochen von N-[1.5-Dichlor-10-benzyliden-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-pyridiniumbromid mit Methanol (B., C., M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167° (B., C., M.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: BARNETT, COOK, ELLISON, *Soc.* **1928**, 888, 890). — Lagert sich beim Kochen mit Methanol und etwas konz. Salzsäure in 1.5-Dichlor-9-[α-methoxy-benzyl]-anthracen (S. 715) um (B., C., M., *B.* **60**, 2363).

1.5 - Dichlor - 10 - äthoxy - 9 - benzyliden - dihydroanthracen $C_{23}H_{18}OCl_2$ = $C_6H_3Cl{<}{C(:CH\cdot C_6H_5) \atop CH(O\cdot C_2H_5)}{>}C_6H_3Cl$. Zur Konstitution vgl. COOK, *B.* **60**, 2367; *Soc.* **1928**, 2804; vgl. a. BARNETT, GOODWAY, *B.* **62**, 423. — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2361). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190° (B., C., M.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (B., C., M.). — Liefert bei der Einw. von überschüssigem Stickstoffdioxyd in Chloroform unter Kühlung mit Kältemischung eine Verbindung $C_{21}H_{12}O_6N_2Cl_2$ (s. u.) (B., C., M., *B.* **60**, 2365).

Verbindung $C_{21}H_{12}O_6N_2Cl_2$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Stickstoffdioxyd auf 1.5-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-dihydroanthracen (E II **5**, 648) oder auf 1.5-Dichlor-10-äthoxy-9-benzyliden-dihydroanthracen (s. o.) in Chloroform unter Kühlung mit Kältemischung (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2365). — Krystallpulver (aus Aceton + Alkohol). F: 168° (Zers.); der Schmelzpunkt hängt von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab. — Geht beim Auflösen in kaltem Pyridin in eine Verbindung $C_{21}H_{12}O_4N_2Cl_2$ (gelbes, am diffusen Tageslicht rasch dunkel werdendes Pulver; F: 157° [Zers.]) über.

1.5 - Dichlor - 10 - acetoxy - 9 - benzyliden - dihydroanthracen $C_{23}H_{16}O_2Cl_2$ = $C_6H_3Cl{<}{C(=CH-C_6H_5) \atop CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}{>}C_6H_3Cl$. Zur Konstitution vgl. COOK, *B.* **60**, 2367; *Soc.* **1928**, 2804; vgl. a. BARNETT, GOODWAY, *B.* **62**, 423. — *B.* Durch Erwärmen von 1.5-Dichlor-10-oxy-9-benzyliden-dihydroanthracen mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2360). Durch kurzes Kochen von 1.5-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-dihydroanthracen mit überschüssigem Kaliumacetat und Eisessig (B., C., M.). — Krystalle. F: 247—248° (B., C., M.). — Lagert sich beim Kochen mit Eisessig in 1.5-Dichlor-9-[α-acetoxy-benzyl]-anthracen (S. 716) um (B., C., M.).

1.5-Dichlor-10-methoxy-9-[4-chlor-benzyliden]-dihydroanthracen $C_{22}H_{15}OCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 1.5-Dichlor-10-brom-9-[4-chlor-benzyliden]-dihydroanthracen (E II **5**, 648) mit Methanol in Gegenwart von Calciumcarbonat (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 3075). — Krystalle (aus Aceton). F: 192°. — Lagert sich beim Kochen mit Methanol und etwas Salzsäure in 1.5-Dichlor-9-[4-chlor-α-methoxy-benzyl]-anthracen (S. 716) um.

$C_6H_4Cl\cdot CH$ Cl; C; CH; Cl; $O\cdot CH_3$

1.5-Dichlor-10-äthoxy-9-[4-chlor-benzyliden]-dihydroanthracen $C_{23}H_{17}OCl_3$ = $C_6H_3Cl<{C(:CH\cdot C_6H_4Cl) \atop CH(O——C_2H_5)}>C_6H_3Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 3076). — Krystalle (aus Benzol). F: 219°. — Liefert beim Kochen mit Methanol und etwas Salzsäure 1.5-Dichlor-9-[4-chlor-α-methoxy-benzyl]-anthracen.

1.5-Dichlor-10-acetoxy-9-[4-chlor-benzyliden]-dihydroanthracen $C_{23}H_{15}O_2Cl_3$ = $C_6H_3Cl<{C(:CH\cdot C_6H_4Cl) \atop CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}>C_6H_3Cl$. *B.* Durch kurzes Kochen von 1.5-Dichlor-10-brom-9-[4-chlor-benzyliden]-dihydroanthracen mit überschüssigem Kaliumacetat in Eisessig (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 3076). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 240°. — Liefert beim Kochen mit Methanol und etwas Salzsäure 1.5-Dichlor-9-[4-chlor-α-methoxy-benzyl]-anthracen.

6. ***9-[α-Oxy-benzyliden]-dihydroanthracen*** $C_{21}H_{16}O$ = $H_2C<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>C:C(C_6H_5)\cdot OH$ ist desmotrop mit 9-Benzoyl-dihydroanthracen, Syst. Nr. 658.

9-[α-Acetoxy-benzyliden]-dihydroanthracen $C_{23}H_{18}O_2$ = $H_2C<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>C:C(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 9-Benzoyl-dihydroanthracen mit Acetanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (COOK, *Soc.* **1926**, 1682). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 202°. Löst sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Schwefelsäure 9-Benzoyl-dihydroanthracen und Äthylacetat.

7. ***10-Oxy-9-p-tolyl-anthracen, 10-p-Tolyl-anthranol-(9)*** $C_{21}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4\cdot CH_3$ … OH

10-Acetoxy-9-p-tolyl-anthracen, [10-p-Tolyl-anthranyl-(9)]-acetat $C_{23}H_{18}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 10-Brom-anthron-(9) mit Toluol und Aluminiumchlorid auf 110° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, COOK, *Soc.* **123**, 2639). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 163—164°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln; die Lösungen fluorescieren intensiv blauviolett. — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig unreines 10.10'-Di-p-tolyl-dianthranyl-(9.9').

8. ***9-Oxymethyl-10-phenyl-anthracen*** $C_{21}H_{16}O$, Formel I.

I. $HO\cdot CH_2$ … C_6H_5 II. $R\cdot O\cdot CH_2$ Cl … Cl C_6H_5

1.5-Dichlor-9-methoxymethyl-10-phenyl-anthracen $C_{22}H_{16}OCl_2$, Formel II (R = CH_3). *B.* Durch Erhitzen von 1.5-Dichlor-9-oxy-10-methoxy-9-methyl-10-phenyl-dihydroanthracen mit Methanol und konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (BARNETT, GOODWAY, *B.* **62**, 428). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Aceton). F: 154°.

1.5-Dichlor-9-äthoxymethyl-10-phenyl-anthracen $C_{23}H_{18}OCl_2$, Formel II (R = C_2H_5). *B.* Durch Kochen von 1.5-Dichlor-9-oxy-10-methoxy-9-methyl-10-phenyl-dihydroanthracen oder von 1.5-Dichlor-9-oxy-10-äthoxy-9-methyl-10-phenyl-dihydroanthracen mit Alkohol und konz. Salzsäure (BARNETT, GOODWAY, *B.* **62**, 428). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 124°.

9. ***Di-α-naphthyl-carbinol*** $C_{21}H_{16}O$ = $(C_{10}H_7)_2CH\cdot OH$ (H 728; E I 360). Zur Bildung aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Ameisensäureäthylester (H 728; E I 360) vgl. BLICKE, *Am. Soc.* **49**, 2848. — F: 144° (B.). — Zur Überführung in Tetra-α-naphthyl-äthylen, 1.2;7.8-Dibenzo-fluoren und Bis-[di-α-naphthyl-methyl]-äther durch Erhitzen mit Phosphorsäure (TSCHITSCHIBABIN, MAGIDSON, Ж. **46**, 1392; *J. pr.* [2] **90**, 171) vgl. MAGIDSON, *B.* **58**, 436.

Bis-[di-α-naphthyl-methyl]-äther $C_{42}H_{30}O$ = $(C_{10}H_7)_2CH\cdot O\cdot CH(C_{10}H_7)_2$ (E I 360). Zur Bildung beim Erhitzen von Di-α-naphthyl-carbinol mit Phosphorsäure vgl. MAGIDSON, *B.* **58**, 436. — Liefert beim Erhitzen mit krystallisierter Phosphorsäure auf 165—170° hauptsächlich 1.2;7.8-Dibenzo-fluoren und wenig Tetra-α-naphthyl-äthylen.

3. Oxy-Verbindungen $C_{22}H_{18}O$.

1. ***1.3-Diphenyl-1-p-tolyl-propin-(2)-ol-(1), 3-Oxy-1.3-diphenyl-3-p-tolyl-propin-(1), Phenyl-p-tolyl-phenylacetylenyl-carbinol*** $C_{22}H_{18}O$ = $C_6H_5\cdot C:C\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 4-Methyl-benzophenon auf Phenylacetylenmagnesiumbromid in Äther, zuletzt bei Siedetemperatur (BADOCHE, *Bl.* [4] **43**, 339). — Gelbbraunes, zähflüssiges, nicht krystallisierendes Öl. $Kp_{0,7}$: 205°. — Lagert sich beim

Kochen mit alkoh. Schwefelsäure in höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes α-Phenyl-α-p-tolyl-β-benzoyl-äthylen um.

2. *1.1-Diphenyl-3-p-tolyl-propin-(2)-ol-(1), 3-Oxy-3.3-diphenyl-1-p-tolyl-propin-(1), Diphenyl-p-tolylacetylenyl-carbinol* $C_{22}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C:C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Benzophenon auf das aus p-Tolylacetylen und Äthylmagnesiumbromid in Äther erhaltene p-Tolylacetylen-magnesiumbromid (Willemart, *A. ch.* [10] **12**, 375; vgl. *C. r.* **188**, 1173). — Prismen (aus Ligroin). F: 68° (Maquenne-scher Block). — Liefert bei 2-stdg. Kochen mit alkoh. Schwefelsäure α.α-Diphenyl-β-p-toluyl-äthylen.

4. 1.1.5-Triphenyl-pentadien-(1.3)-ol-(5), 5-Oxy-1.1.5-triphenyl-pentadien-(1.3) $C_{23}H_{20}O = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$.

5-Methoxy-1.1.5-triphenyl-pentadien-(1.3) $C_{24}H_{22}O = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-1.5.5-triphenyl-pentadien-(1.3) (E II **5**, 653) mit Natriummethylat-Lösung (Straus, Ehrenstein, *A.* **442**, 94, 113). — Zähes Öl. Löst sich in konz. Schwefelsäure dunkelrot mit violettem Ablauf, in flüssigem Schwefeldioxyd orangefarben. — Bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton entstehen Benzophenon, Benzoesäure, Benzoesäuremethylester und α-Methoxy-phenylessigsäure.

17. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O$.

1. 9-Oxy-1.2;7.8-dibenzo-fluoren, 1.2;7.8-Dibenzo-fluorenol-(9), Di-α-naphthofluorenol $C_{21}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel (E I 362). *B.* Durch Reduktion von 1.2;7.8-Dibenzo-fluorenon mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (Wanscheidt, *B.* **59**, 2096; Ж. **58**, 58). — Schmilzt im geschlossenen Röhrchen je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 260° und 270° (Zers.) (W.). Löslich in siedendem Xylol und Pyridin, schwer löslich in Aceton, Eisessig und Benzol (W.). — Gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff in heißem Eisessig die entsprechenden Halogenide (E II **5**, 660) (Magidson, *B.* **58**, 440; W., *B.* **59**, 2096; Ж. **58**, 62); beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure in Eisessig erfolgt Reduktion zu 1.2;7.8-Dibenzo-fluoren (W., *B.* **59**, 2098; Ж. **58**, 66, 75).

OH CH

2. Oxy-Verbindungen $C_{22}H_{16}O$.

1. *4-Oxy-1.2-diphenyl-naphthalin, 3.4-Diphenyl-naphthol-(1)* $C_{22}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der von Franssen (*Bl.* [4] **37**, 908) als 4-Oxy-1.3-diphenyl-naphthalin formulierten Verbindung zu (Smith, Hoehn, *Am. Soc.* **61** [1939], 2621). Das Mol.-Gew. ist in Benzol kryoskopisch bestimmt (Fr.). — *B.* Entsteht aus 4-Oxy-3.4-diphenyl-tetralon-(1) (Syst. Nr. 757) durch Erwärmen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure und Verseifen des entstandenen Acetats mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (Fr., *Bl.* [4] **37**, 907, 908; Sm., H.) oder unmittelbar durch Behandeln mit Eisessig-Schwefelsäure (Sm., H.). — Nadeln (aus 70%iger Essigsäure). Rhombisch(?) (Fr.). F: 143—144° (Fr.; Sm., H.). Löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Petroläther und Wasser (Fr.).

C_6H_5 $\cdot C_6H_5$ OH

Acetat $C_{24}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. ist in Benzol kryoskopisch bestimmt (Franssen, *Bl.* [4] **37**, 907). — *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 163° (Fr.), 162—162,5° (Smith, Hoehn, *Am. Soc.* **61** [1939], 2621). 1 g löst sich in 38 cm³ siedendem Alkohol; löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser (Fr.). — Liefert bei der Oxydation mit Natriumdichromat in siedendem Eisessig Benzoesäure, 2-Benzoyl-benzoesäure und ein bei ca. 240° schmelzendes rotes Produkt (Fr., *Bl.* [4] **37**, 913).

2. *1-Oxy-2.3-diphenyl-naphthalin, 2.3-Diphenyl-naphthol-(1)* $C_{22}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerer Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 2-Phenacyl-desoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Weiss, Sonnenschein, *B.* **58**, 1045). — Krystalle (aus Eisessig). F: 128—131°. — Gibt bei der Oxydation mit Natriumdichromat in siedendem Eisessig 2.3-Diphenyl-naphthochinon-(1.4).

OH $\cdot C_6H_5$ $\cdot C_6H_5$

Acetat $C_{24}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Eisessig). F: 161—163° (Weiss, Sonnenschein, *B.* **58**, 1045).

3. ***1-Phenyl-3-[4-oxy-benzyliden]-inden*** $C_{22}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel (R = H).

1-Phenyl-3-anisyliden-inden $C_{23}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Aus äquimolekularen Mengen 1-Phenyl-inden und Anisaldehyd in siedender Natriumäthylat-Lösung (MAYER, SIEGLITZ, LUDWIG, *B.* **54**, 1399, 1400). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 97°.

4. ***9-[4-Oxy-cinnamyliden]-fluoren*** $C_{22}H_{16}O$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}$ >C:CH·CH:CH·C_6H_4·OH.

9-[4-Methoxy-cinnamyliden]-fluoren $C_{23}H_{18}O$ = $C_{13}H_8$:CH·CH:CH·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Neben überwiegenden Mengen 9-Anisyliden-fluoren bei der Kondensation von Fluoren mit Anisaldehyd in Natriumäthylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (BERGMANN, *B.* **63** [1930], 1618; KLIEGL, WENG, WIEST, *B.* **63**, 1632; vgl. SCHLENK, BERGMANN, *B.* **62**, 749; K., W., W., *B.* **63**, 1269). Aus Fluoren und 4-Methoxy-zimtaldehyd in Natriumäthylat-Lösung (BERGMANN, *B.* **63**, 1626). — Gelbe Krystalle (aus Propylalkohol). F: 145° (SCH., B.), 142° (B.), 141° (K., W., W., *B.* **63**, 1269).

5. ***Bz 3-Oxy-6-methyl-Bz 1.Bz-2-benzo-benzanthren*** bzw. ***10-Oxy-5'-methyl-[benzo-1'.2':3.4-benzanthren]***[1] ***(?)*** $C_{23}H_{16}O$, Formel I bzw. II (?). Das Mol.-Gew. ist in Benzol ebullioskopisch bestimmt. — *B.* Durch längeres Schütteln von Phenanthren

I. II. III. (?)

und m-Xylol mit Aluminiumchlorid bei 50° und Destillieren des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf (SCHAARSCHMIDT, MAYER-BUGSTRÖM, SEVON, *B.* **58**, 158, 159). — Citronengelbe bis olivfarbene Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 218°. Schwer löslich in Äther, Alkohol und Aceton. Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe und grüner Fluorescenz. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in heißem Eisessig eine Oxocarbonsäure $C_{22}H_{12}O_4$ (Formel III; Syst. Nr. 1328).

3. Oxy-Verbindungen $C_{23}H_{18}O$.

1. ***1-[2-Oxy-benzhydryl]-naphthalin, Phenyl-[2-oxy-phenyl]-α-naphthyl-methan*** $C_{23}H_{18}O$ = $C_{10}H_7$·CH(C_6H_5)·C_6H_4·OH.

1-[2-Methoxy-benzhydryl]-naphthalin, Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-α-naphthyl-methan $C_{24}H_{20}O$ = $C_{10}H_7$·CH(C_6H_5)·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Bei der Reduktion von Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol mit Zinkstaub und Eisessig (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2398). — Nadeln (aus Aceton). F: 134°.

Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-α-naphthyl-chlormethan $C_{24}H_{19}OCl$ = $C_{10}H_7$·CCl(C_6H_5)·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Calciumchlorid versetzte Lösung von Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol in Benzol (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2398.) — Krystalle (aus Petroläther). F: 142°.

2. ***1-[4-Oxy-benzhydryl]-naphthalin, Phenyl-[4-oxy-phenyl]-α-naphthyl-methan*** $C_{23}H_{18}O$ = $C_{10}H_7$·CH(C_6H_5)·C_6H_4·OH.

1-[4-Methoxy-benzhydryl]-naphthalin, Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-α-naphthyl-methan $C_{24}H_{20}O$ = $C_{10}H_7$·CH(C_6H_5)·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Durch Reduktion von Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-α-naphthyl-chlormethan mit Zinkstaub in heißem Eisessig (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 311). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-α-naphthyl-chlormethan $C_{24}H_{19}OCl$ = $C_{10}H_7$·CCl(C_6H_5)·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Durch Umsetzung von 4-Methoxy-benzophenon mit α-Naphthyl-magnesiumbromid in Äther, Zersetzung mit verd. Säuren und Behandlung des erhaltenen Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinols (s. a. Syst. Nr. 570) mit Chlorwasserstoff in Äther (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 309). — Nadeln (aus Benzol). F: 171°. Gibt mit Äther, Benzol und Ligroin farblose, mit Tetrachloräthan, Ameisensäure, Phenol, Eisessig, Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure schon in der Kälte rote Lösungen; die roten Lösungen werden durch die farblos lösenden Mittel und durch Alkaliacetat entfärbt; beim Verdunsten des

[1]) Bezifferung der von Benzanthren abgeleiteten Namen s. E II 5, 610.

Äthers, Benzols oder Ligroins oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Alkaliacetat versetzten Lösungen kehrt die rote Farbe zurück (D., *J. pr.* [2] **109**, 281, 283, 310). — Färbt sich beim Aufbewahren rötlichbraun (D., *J. pr.* [2] **109**, 310). Spaltet beim Kochen mit Chlorbenzol langsam Chlorwasserstoff ab (D., *J. pr.* [2] **109**, 292, 310).

Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-α-naphthyl-brommethan $C_{24}H_{19}OBr = C_{10}H_7\cdot CBr(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 310). — Schwach orangefarbene Krystalle (aus Benzol). F: 140°. Löst sich in Eisessig mit roter, in Phenol mit dunkelroter Farbe, in kaltem Chlorbenzol mit gelbroter Farbe, die beim Erwärmen in Gelb übergeht; färbt sich beim Kochen mit Benzol unter Zersetzung allmählich tiefer, zersetzt sich bei 10-stdg. Kochen mit Chlorbenzol vollständig.

3. ***1-[α-Oxy-benzhydryl]-naphthalin, Diphenyl-α-naphthyl-carbinol*** $C_{23}H_{18}O = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$ (H 729; E I 362). *B.* Beim Aufbewahren von Diphenyl-α-naphthyl-chlormethan bei Gegenwart von Quecksilber(II)-oxyd in Benzol (HALFORD, *Am. Soc.* **51**, 2158). Über Bildung durch aufeinanderfolgende Einw. von Natrium und 1-Brom-naphthalin auf Benzaldehyd vgl. BLICKE, *Am. Soc.* **46**, 2570. Zur Bildung aus Phenyl-α-naphthyl-keton und Phenylmagnesiumbromid (ACREE, *B.* **37**, 2755) vgl. DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 304. Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von α-Naphthoesäure-äthylester mit Phenylmagnesiumbromid bei Gegenwart von überschüssigem Magnesium in Äther bei 50° (HATT, *Soc.* **1929**, 1627). — F: 136,5° (BOYD, SMITH, *Soc.* **1926**, 2330). Über Halochromie-Erscheinungen beim Auflösen von Diphenyl-α-naphthyl-carbinol in Eisessig-Schwefelsäure vgl. SKRAUP, FREUNDLICH, *B.* **55**, 1079; ZIEGLER, BOYE, *A.* **458**, 232; CONANT, HALL, *Am. Soc.* **49**, 3065. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd in Cyclohexan unter 80—100 Atm. Druck bei 250° Diphenyl-α-naphthyl-methan, bei 280—290° Dicyclohexylmethan und Dekalin (IPATJEW, DOLGOW, *Bl.* [4] **45**, 960). Bei der Reduktion mit Vanadium(II)-sulfat-Lösung in Eisessig + konz. Schwefelsäure unter Kühlung entsteht Diphenyl-α-naphthyl-methyl (E II 5, 666) (CONANT, SMALL, TAYLOR, *Am. Soc.* **47**, 1972). Gibt bei der Einw. von Phosphortrichlorid in der Kälte und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak [Diphenyl-α-naphthyl-methyl]-phosphonsäure-dichlorid und geringere Mengen [Diphenyl-α-naphthyl-methyl]-phosphonsäure (Syst. Nr. 2292) (BOYD, SMITH, *Soc.* **1926**, 2330; vgl. HATT, *Soc.* **1933**, 776, 778).

Methyläther $C_{24}H_{20}O = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Diphenyl-α-naphthyl-chlormethan mit Methanol (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 309). — Krystalle (aus Benzol + Methanol). F: 140—141°. Fast unlöslich in Methanol.

Äthyläther $C_{25}H_{22}O = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (E I 363). *B.* Beim Kochen von Diphenyl-α-naphthyl-chlormethan (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 309) oder von [Diphenyl-α-naphthyl-methyl]-phosphonsäuredichlorid (Syst. Nr. 2292) (BOYD, SMITH, *Soc.* **1926**, 2331; vgl. HATT, *Soc.* **1933**, 776, 778) mit Alkohol. — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 128° (D.), 134° (B., SM.). Löslich in Alkohol (D.).

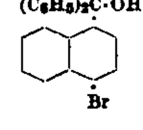
Acetat $C_{25}H_{20}O_2 = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Umsetzung von Diphenyl-α-naphthyl-carbinol mit Acetylbromid und Eisessig in Benzol (SCHOEPFLE, *Am. Soc.* **47**, 1470). — Tafeln (aus Äther). F: 137—138°. Leicht löslich in Benzol und Essigester, ziemlich leicht in Äther, schwer in Petroläther.

Bis-[diphenyl-α-naphthyl-methyl]-carbonat $C_{47}H_{34}O_3 = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Schütteln von Diphenyl-α-naphthyl-chlormethan mit Silbercarbonat in Benzol (HALFORD, *Am. Soc.* **51**, 2158). — Krystallinisches Pulver (aus Xylol). F: 228—230° (Zers.). — Wird beim Kochen mit Xylol in Abwesenheit von Kupfer nicht verändert, in Gegenwart von Kupfer vollständig zersetzt.

Bis-[diphenyl-α-naphthyl-methyl]-peroxyd $C_{46}H_{34}O_2 = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_{10}H_7$ (E I 5, 368). *B.* Bei der Einw. von Diphenyl-α-naphthyl-brommethan auf das Natriumsalz des Phosphorigsäure-diäthylesters in Äther bei Luftzutritt (ARBUSOW, ARBUSOW, *B.* **62**, 1876; Ж. **61**, 1930). — Krystalle. F: 168—170° (Zers.).

Phosphorigsäure-[diphenyl-α-naphthyl-methylester]-dichlorid, [Diphenyl-α-naphthyl-methoxy]-phosphordichlorid $C_{23}H_{17}OCl_2P = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot PCl_2$. Eine von BOYD, SMITH (*Soc.* **1926**, 2330) so aufgefaßte Verbindung wird auf Grund der Abhandlung von HATT (*Soc.* **1933**, 776, 778) als [Diphenyl-α-naphthyl-methyl]-phosphonsäure-dichlorid (Syst. Nr. 2292) formuliert.

Diphenyl-[4-brom-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{23}H_{17}OBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von 4-Brom-naphthoesäure-(1)-äthylester mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Toluol (GOMBERG, BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1774). Beim Kochen von Diphenyl-[4-brom-naphthyl-(1)]-chlormethan mit Dimethylanilin in wäßr. Aceton (G., B.). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 130°.



Bis-{diphenyl-[4-brom-naphthyl-(1)]-methyl}-peroxyd $C_{46}H_{32}O_2Br_2 = [C_{10}H_6Br \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf Diphenyl-[4-brom-naphthyl-(1)]-methyl (E II 5, 666) in absol. Äther (GOMBERG, BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1777). — Färbt sich bei ca. 148° dunkel; F: 153—154° (Zers.). Unlöslich in kaltem Benzol.

Phenyl-[4-brom-phenyl]-α-naphthyl-carbinol $C_{23}H_{17}OBr = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)(C_6H_4Br) \cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von 4-Brom-benzophenon mit α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (GOMBERG, BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1771). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 132—133°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure und in Überchlorsäure mit intensiv grüner Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure 11-[4-Brom-phenyl]-chrysofluoren (E II 5, 669).

Bis-[phenyl-(4-brom-phenyl)-α-naphthyl-methyl]-peroxyd $C_{46}H_{32}O_2Br_2 = [C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)(C_6H_4Br) \cdot O-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf eine Lösung von Phenyl-[4-brom-phenyl]-α-naphthyl-methyl (E II 5, 666) in absol. Äther (GOMBERG, BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1776). — Krystalle. F: 146° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe.

4. ***1-Oxy-2-benzhydryl-naphthalin, Diphenyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-methan, 2-Benzhydryl-naphthol-(1)*** $C_{23}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH^2 \cdot C_{10}H_6{}^1 \cdot OH$.

1-Methylmercapto-2-benzhydryl-naphthalin (?), Diphenyl-[1-methylmercapto-naphthyl-(2)]-methan (?) $C_{24}H_{20}S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenyl-[1-methylmercapto-naphthyl-(2)]-essigsäure(?) auf 200—225° (BISTRZYCKI, KUBA, *Helv.* **4**, 979). — Prismen (aus wäßr. Aceton). F: 157—158°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und in warmem Benzol, ziemlich schwer in Aceton, sehr schwer in Methanol.

5. ***3-Oxy-2-benzhydryl-naphthalin, Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-methan, 3-Benzhydryl-naphthol-(2)*** $C_{23}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 9-Phenyl-2.3-benzoxanthen bei der Zersetzung der Lösungen von Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-methyl (S. 724) in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff oder absol. Alkohol (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2400). — F: 125°.

[Formel: Naphthalin mit ·CH(C₆H₅)₂ und ·OH]

3-Methoxy-2-benzhydryl-naphthalin, Diphenyl-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-methan $C_{24}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Diphenyl-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-carbinol mit Zinkstaub in Eisessig (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2401). — F: 179—180°.

3-Benzyloxy-2-benzhydryl-naphthalin, Diphenyl-[3-benzyloxy-naphthyl-(2)]-methan $C_{30}H_{24}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Diphenyl-[3-benzyloxy-naphthyl-(2)]-carbinol mit Zinkstaub in Eisessig (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2402). — F: 141°.

3-Oxy-2-[α-chlor-benzhydryl]-naphthalin, Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-chlormethan $C_{23}H_{17}OCl = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (E I 362). Liefert beim Schütteln mit fein verteiltem Silber in Benzol unter Luftabschluß Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-methyl (S. 724) (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2400).

3-Methoxy-2-[α-chlor-benzhydryl]-naphthalin, Diphenyl-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-chlormethan $C_{24}H_{19}OCl = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Calciumchlorid versetzte Lösung von Diphenyl-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-carbinol in Benzol (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2401). — Krystalle (aus Petroläther). F: 129—130°. — Gibt beim Schütteln mit fein verteiltem Silber in Benzol Diphenyl-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-methyl (S. 724).

3-Benzyloxy-2-[α-chlor-benzhydryl]-naphthalin, Diphenyl-[3-benzyloxy-naphthyl-(2)]-chlormethan $C_{30}H_{23}OCl = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Calciumchlorid versetzte Lösung von Diphenyl-[3-benzyloxy-naphthyl-(2)]-carbinol in Äther (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2402). — F: 115°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren im Exsiccator unter Abgabe von Benzaldehyd. Spaltet bei 10-stdg. Erhitzen in Xylol auf 100° 8—10% des Chlors in Form von Chlorwasserstoff ab. Liefert beim Schütteln mit fein verteiltem Silber in Benzol unter Luftabschluß Diphenyl-[3-benzyloxy-naphthyl-(2)]-methyl (S. 724).

6. ***2-[α-Oxy-benzhydryl]-naphthalin, Diphenyl-β-naphthyl-carbinol*** $C_{23}H_{18}O = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ (H 729). *B.* Aus 2-Brom-naphthalin und Benzophenon bei Gegenwart von Natrium in wasserfreiem Äther (LOEVENICH, LOESER, *B.* **60**, 326). Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf β-Naphthoesäureäthylester, am besten in siedendem Toluol (GOMBERG, SULLIVAN, *Am. Soc.* **44**, 1814). — F: 118° (BOYD, SMITH, *Soc.* **1926**, 2331), 117,5° (G., S.), 114,5° (L., L.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (G., S.).

Äthyläther $C_{25}H_{22}O = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenyl-β-naphthyl-chlormethan durch Einw. von Alkohol oder Natriumäthylat-Lösung (GOMBERG, SULLIVAN, *Am. Soc.* **44**, 1815). Beim Kochen von [Diphenyl-β-naphthyl-methyl]-phosphonsäure-dichlorid (Syst. Nr. 2292) mit absol. Alkohol (BOYD, SMITH, *Soc.* **1926**, 2331; vgl. HATT, *Soc.* **1933**, 776, 778). — Krystalle. F: 116° (B., SM.), 114° (G., SU.).

Bis-[diphenyl-β-naphthyl-methyl]-peroxyd $C_{46}H_{34}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Einw. von Sauerstoff oder Luft auf Lösungen von Diphenyl-β-naphthyl-methyl in Brombenzol oder Äther, in geringeren Mengen in Benzol-Lösung (GOMBERG, SULLIVAN, *Am. Soc.* **44**, 1816, 1817). — Krystalle (aus Benzol). F: 166°.

Phosphorigsäure-[diphenyl-β-naphthyl-methylester]-dichlorid, [Diphenyl-β-naphthyl-methoxy]-phosphordichlorid $C_{23}H_{17}OCl_2P = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot PCl_2$. Eine von BOYD, SMITH (*Soc.* **1926**, 2331) so aufgefaßte Verbindung wird auf Grund der Abhandlung von HATT (*Soc.* **1933**, 776, 778) als [Diphenyl-β-naphthyl-methyl]-phosphonsäure-dichlorid (Syst. Nr. 2292) formuliert.

7. ***1-[α-Oxy-benzyl]-3-benzyliden-inden*** $C_{23}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel (H 729). Zur Bildung aus Inden und Benzaldehyd (THIELE, *B.* **33**, 3396) vgl. WHITBY, KATZ, *Am. Soc.* **50**, 1170. — F: 135—136°. — Polymerisiert sich in Chloroform-Lösung bei der Einw. von Antimonpentachlorid zum Hexameren (s. u.); bei der Einw. von Zinntetrachlorid entsteht ein bei 195—200° schmelzendes, niedriger polymerisiertes Produkt.

$CH \cdot C_6H_5$ / C / CH / C / $CH(OH) \cdot C_6H_5$

Hexameres 1-[α-Oxy-benzyl]-3-benzyliden-inden $(C_{23}H_{18}O)_6$. Das Mol.-Gew. ist in Benzol kryoskopisch bestimmt. — *B.* Bei der Einw. von Antimonpentachlorid auf 1-[α-Oxy-benzyl]-3-benzyliden-inden in Chloroform (WHITBY, KATZ, *Am. Soc.* **50**, 1170). — Tiefgelbes Pulver (aus Chloroform + Alkohol). F: 297—300°. Unlöslich in Alkohol und Äther; löst sich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe; die Lösungen sind nicht kolloid.

4. Phenyl-p-tolyl-α-naphthyl-carbinol $C_{24}H_{20}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(C_{10}H_7) \cdot OH$ (E I 363). *B.* Durch Einw. von Wasser und Pyridin auf Phenyl-p-tolyl-α-naphthyl-chlormethan (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 313). — Nadeln mit 1 C_5H_5N. F: 87—89°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grünrote dichroitische Lösung.

Methyläther $C_{25}H_{22}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(C_{10}H_7) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-p-tolyl-α-naphthyl-chlormethan mit Methanol in Benzol (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 313). — Krystalle (aus Benzol + Methanol). F: 120—121°. Verhält sich gegen konz. Schwefelsäure wie das Carbinol.

5. Oxy-Verbindungen $C_{25}H_{22}O$.

1. ***2-Oxy-1.2-diphenyl-1-α-naphthyl-propan, 1.2-Diphenyl-1-α-naphthyl-propanol-(2)*** $C_{25}H_{22}O = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)(CH_3) \cdot OH$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von ms-α-Naphthyl-desoxybenzoin mit überschüssigem Methylmagnesiumbromid in Äther (MCKENZIE, TATTERSALL, *Soc.* **127**, 2527). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol oder heißem Petroläther. Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure keine Färbung.

2. ***Phenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-α-naphthyl-carbinol*** $C_{25}H_{22}O = {}^{2.4}(CH_3)_2C_6H_3{}^{1} \cdot C(C_{10}H_7)(C_6H_5) \cdot OH$.

Methyläther $C_{26}H_{24}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(C_{10}H_7)(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-α-naphthyl-chlormethan mit Methanol (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 316). — Krystalle. F: 121—122°.

3. ***Di-p-tolyl-α-naphthyl-carbinol*** $C_{25}H_{22}O = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot OH$.

Methyläther $C_{26}H_{24}O = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Di-p-tolyl-α-naphthyl-chlormethan mit Methanol (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 317). — Nadeln. F: 141—142°; die Schmelze ist braun und zeigt bläuliche Ränder.

18. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O$.

Oxy-Verbindungen $C_{23}H_{17}O$.

1. ***Phenyl-[2-oxy-phenyl]-α-naphthyl-methyl*** $C_{23}H_{17}O = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bzw. ***1.2-Diphenyl-1.2-bis-[2-oxy-phenyl]-1.2-di-α-naphthyl-äthan*** $C_{46}H_{34}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(C_{10}H_7) \cdot C(C_6H_5)(C_{10}H_7) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-α-naphthyl-methyl $C_{24}H_{19}O = C_{10}H_7C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. ist in Benzol und 1.4-Dichlor-benzol kryoskopisch bestimmt. — *B.* Beim Schütteln von Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-α-naphthyl-chlormethan mit fein verteiltem Silber in Benzol (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2398). — Nur in Lösung erhalten. Die Lösung in Benzol ist tief rotbraun; der beim Eindampfen erhaltene Rückstand verharzt beim Behandeln mit Aceton, Äther, Petroläther oder Schwefelkohlenstoff.

2. ***Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-methyl*** $C_{23}H_{17}O$, Formel I bzw. ***1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[3-oxy-naphthyl-(2)]-äthan*** $C_{46}H_{34}O_2$, Formel II. Liegt nach kryoskopischen Bestimmungen in Benzol und 1.4-Dichlor-benzol überwiegend als freies Radikal vor. — *B.* Beim Schütteln von Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-chlormethan mit fein verteiltem Silber in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff oder absol. Alkohol unter Luftabschluß (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2400). — Nur in Lösung erhalten. Beim Aufbewahren der braunen Lösungen unter Luftabschluß bilden sich Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-methan und 9-Phenyl-2.3-benzo-xanthen.

I. ·$C(C_6H_5)_2$ ·OH   II. [·$C(C_6H_5)_2$— ·OH]$_2$

Diphenyl-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-methyl $C_{24}H_{19}O = (C_6H_5)_2C\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$ bzw. **1.1.2.2 - Tetraphenyl - 1.2 - bis - [3 - methoxy - naphthyl - (2)] - äthan** $C_{48}H_{38}O_2 = [(C_6H_5)_2C(C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3)-]_2$. Liegt in festem Zustand als Hexaaryläthan, in schmelzendem 1.4-Dichlor-benzol und Naphthalin größtenteils als freies Radikal vor. — *B.* Beim Schütteln von Diphenyl-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-chlormethan mit fein verteiltem Silber in Benzol unter Luftabschluß (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2397, 2401). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). — Nimmt in Lösung ca. 70% der berechneten Menge Jod auf unter Bildung von nicht näher beschriebenem Diphenyl-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-jodmethan.

Diphenyl-[3-benzyloxy-naphthyl-(2)]-methyl $C_{30}H_{23}O = (C_6H_5)_2C\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bzw. **1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[3-benzyloxy-naphthyl-(2)]-äthan** $C_{60}H_{46}O_2 = [(C_6H_5)_2C(C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)-]_2$. Liegt in festem Zustand als Hexaaryläthan, in schmelzendem 1.4-Dichlor-benzol und Naphthalin fast vollständig als freies Radikal vor. — *B.* Beim Schütteln von Diphenyl-[3-benzyloxy-naphthyl-(2)]-chlormethan mit fein verteiltem Silber in Benzol unter Luftabschluß (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2397, 2402). — Krystalle (aus Aceton). Ist in trockner Luft kurze Zeit beständig. Löslich in warmen Lösungsmitteln. Die Lösung in Benzol ist tiefrot, bei großer Verdünnung gelb und nimmt augenblicklich die berechnete Menge Sauerstoff auf.

19. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O$.

1. 1.3.5-Triphenyl-pentadiin-(1.4)-ol-(3), 3-Oxy-1.3.5-triphenyl-pentadiin-(1.4), Phenyl-bis-phenylacetylenyl-carbinol

$C_{23}H_{16}O = C_6H_5\cdot C:C\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C:C\cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge durch Einw. von Phenylbenzoylacetylen auf Phenylacetylen-natrium in Äther oder durch Umsetzung von Phenylacetylenmagnesiumbromid mit Benzoesäureäthylester oder Benzoylchlorid in siedendem Äther oder besser mit Phenylbenzoylacetylen in Äther bei —10° (HESS, WELTZIEN, *B.* **54**, 2517, 2518). — Hellgelbes Öl. Die Lösung in Eisessig gibt beim Eintragen in konz. Schwefelsäure bei —15° eine unbeständige fuchsinrote Färbung; mit Überchlorsäure in Eisessig und mit Zinn(IV)-chlorid in Benzol erhält man unbeständige bordeauxrote Niederschläge.

2. Oxy-Verbindungen $C_{25}H_{20}O$.

1. ***2-Oxy-tetraphenylmethan, Triphenyl-[2-oxy-phenyl]-methan, 2-Trityl-phenol*** $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Methoxy-tetraphenylmethan $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-triphenylchlormethan und 3 Mol Phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther (GOMBERG, FORRESTER, *Am. Soc.* **47**, 2390). — Krystalle (aus Eisessig). F: 145°.

2. ***4-Oxy-tetraphenylmethan, Triphenyl-[4-oxy-phenyl]-methan, 4-Trityl-phenol*** $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 731; E I 364). *B.* Beim Erhitzen von Phenol mit Triphenylchlormethan (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2254), zweckmäßig in Gegenwart von etwas Zinkchlorid (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 288). Neben geringeren Mengen Phenyltritylāther bei der Einw. von Triphenylchlormethan auf Natriumphenolat in Äther, zuletzt bei Siedetemperatur (BUSCH, KNOLL). Bei 1-stdg. Kochen von Triphenylcarbinol mit überschüssigem Phenol (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 634). Aus Phenyltritylāther beim Erhitzen auf 160° in

Gegenwart von Zinkchlorid oder auf 180° unter Durchleiten von etwas Chlorwasserstoff (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 288). Beim Eintragen von Triphenylmethyl-phosphonsäuredichlorid in geschmolzenes Phenol und nachfolgenden Erhitzen auf 120° (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 635; vgl. HATT, *Soc.* **1933**, 776). Beim Kochen von 4-Methoxy-tetraphenylmethan (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 634) oder 4-Äthoxy-tetraphenylmethan (HARDY, *Soc.* **1929**, 1004) mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig. Beim Erhitzen von 4-Oxy-tetraphenylmethan-carbonsäure-(3) über den Schmelzpunkt (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 634).

Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd in Cyclohexan oder Benzol bei 275—285° und 80—100 Atm. Druck Cyclohexanol, Dicyclohexylmethan und Dicyclohexyl-phenyl-methan (IPATJEW, DOLGOW, *C. r.* **185**, 212; *Bl.* [4] **41**, 1624; Ж. **59**, 1090). Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub geringe Mengen Triphenylmethan (SCHORIGIN, *B.* **60**, 2377), das auch bei der Destillation mit Natronkalk erhalten wird (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 632). Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig nicht verändert (B., H., *Soc.* **1928**, 638). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60° geringe Mengen Triphenylcarbinol (B., H., *Soc.* **1928**, 634, 638).

4-Methoxy-tetraphenylmethan $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 731). *B.* In geringer Menge aus 1 Mol 4-Methoxy-triphenylchlormethan und 3 Mol Phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther (GOMBERG, FORRESTER, *Am. Soc.* **47**, 2390). — Krystalle (aus Eisessig). F: 194° (G., F.). — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 50° wenig Triphenylcarbinol (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 634). Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig 4-Oxy-tetraphenylmethan (B., H.).

4-Äthoxy-tetraphenylmethan $C_{27}H_{24}O = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerer Einw. von Triphenylcarbinol auf Phenetol in Eisessig-Schwefelsäure (HARDY, *Soc.* **1929**, 1004). — Krystallpulver (aus Benzol + Alkohol). F: 191°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Eisessig und Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig 4-Oxy-tetraphenylmethan.

3-Chlor-4-oxy-tetraphenylmethan $C_{25}H_{19}OCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Triphenylmethan bei längerer Einw. von Triphenylcarbinol auf 2-Chlor-phenol in Eisessig-Schwefelsäure (HARDY, *Soc.* **1929**, 1006). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 193,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther und Petroläther. — Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig nicht verändert.

Cl
$(C_6H_5)_3C \cdot \langle\quad\rangle \cdot OH$

3-Brom-4-oxy-tetraphenylmethan $C_{25}H_{19}OBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Triphenylmethan bei längerer Einw. von Triphenylcarbinol auf 2-Brom-phenol in Eisessig-Schwefelsäure (HARDY, *Soc.* **1929**, 1007). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 186—187°.

Br
$(C_6H_5)_3C \cdot \langle\quad\rangle \cdot OH$

3.5-Dibrom-4-oxy-tetraphenylmethan, Triphenyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methan $C_{25}H_{18}OBr_2$, s. nebenstehende Formel (H 731). Wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure und beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig nicht verändert (HARDY, *Soc.* **1929**, 1010).

Br
$(C_6H_5)_3C \cdot \langle\quad\rangle \cdot OH$
Br

3. ***Diphenyl-p-diphenylyl-carbinol, 4-Phenyl-triphenylcarbinol*** $C_{25}H_{20}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ (H 732). *B.* Beim Kochen von Diphenyl-diphenylyl-chlormethan mit Sodalösung (SKRAUP, FREUNDLICH, *B.* **55**, 1079 Anm. 2). — Entfärbung der roten Lösung in Eisessig-Schwefelsäure durch 75%igen Alkohol: SK., FR., *B.* **55**, 1079; ZIEGLER, BOYE, *A.* **458**, 234.

4. ***Bis-diphenylyl-carbinol, 4.4'-Diphenyl-benzhydrol,*** Dibiphenylcarbinol $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot OH$.

a) Höherschmelzende Form (H 732; E I 364). *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form bei langem Kochen von Bis-diphenylyl-keton mit Zinkstaub und 10%iger alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von Benzol (STRAUS, DEMUS, *B.* **59**, 2429). Bildet sich als einziges Reaktionsprodukt bei längerem Schütteln von höherschmelzendem Bis-diphenylyl-chlormethan (E II **5**, 673) mit Natronlauge in Aceton (ST., D., *B.* **59**, 2431). Neben der niedrigerschmelzenden Form bei längerem Schütteln von niedrigerschmelzendem Bis-diphenylylchlormethan mit verd. Natronlauge und Aceton, mit Wasser und Petroläther oder mit verd. Natronlauge und Petroläther (ST., D., *B.* **59**, 2431). Aus der niedrigerschmelzenden Form beim Schmelzen und beim gelinden Erwärmen mit Lösungsmitteln, z. B. Alkohol (ST., D., *B.* **59**, 2426, 2430). Beim Erhitzen von Tetrakis-diphenylyl-äthylenglykol, neben Bis-diphenylyl-keton (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **49**, 252).

Nadeln (aus Alkohol). F: 151° (STRAUS, DEMUS, *B.* **59**, 2430). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Benzol: ST., D., *B.* **59**, 2427. Verhält sich gegen konz. Schwefelsäure wie die niedrigerschmelzende Form (ST., D.). — Wandelt sich bei längerem Kochen mit Alkohol

+ Benzol und nachfolgendem raschen Krystallisieren in die niedrigerschmelzende Form um (ST., D., *B.* **59**, 2426, 2429). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Calciumchlorid versetzte Lösung in Benzol entsteht höherschmelzendes Bis-diphenylyl-chlormethan (ST., D., *B.* **59**, 2430).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. und S. 725 bei der höherschmelzenden Form. — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). Schmilzt im vorgeheizten Bad bei 106°, erstarrt rasch wieder und schmilzt erneut bei 143—148° (STRAUS, DEMUS, *B.* **59**, 2429). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Benzol: ST., D., *B.* **59**, 2427. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; die Lösung zeigt in dicker Schicht roten Dichroismus. — Wandelt sich beim Schmelzen und bei längerem gelindem Erwärmen mit Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, in die höherschmelzende Form um. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Calciumchlorid versetzte Benzol-Lösung entsteht niedrigerschmelzendes Bis-diphenylyl-chlormethan.

Ein Gemisch der beiden Formen liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure in kaltem Eisessig Bis-diphenylyl-keton (STRAUS, DEMUS, *B.* **59**, 2429).

3. Oxy-Verbindungen $C_{26}H_{22}O$.

1. ***1-Oxy-1.1.2.2-tetraphenyl-äthan, Diphenyl-benzhydryl-carbinol, α.α.β.β-Tetraphenyl-äthylalkohol*** $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$ (H 732; E I 364). *B.* Durch Umsetzung von Natriumbenzhydryl mit Benzophenon in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 20). Zur Bildung aus Diphenylbenzoylmethan und Phenylmagnesiumbromid (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 188) vgl. MCKENZIE, BOYLE, *Soc.* **119**, 1139. — Nadeln (aus Ligroin), Würfel (aus Isoamylalkohol). F: 236° (SCH., BE.), 232,5—233° (MCK., BOYLE).

2. ***2-Oxy-1.1.1.2-tetraphenyl-äthan, Phenyl-trityl-carbinol, α.β.β.β-Tetraphenyl-äthylalkohol, β-Benzpinakolinalkohol*** $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_3C\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$ (H 732; E I 364). *B.* Bei der Reduktion von Triphenylbenzoylmethan mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (LÉVY, LAGRAVE, *Bl.* [4] **43**, 440). — F: 153°.

3. ***4-Oxy-3-methyl-tetraphenylmethan, 4-Trityl-o-kresol*** $C_{26}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 631, 632; IDDLES, FRENCH, MELLON, *Am. Soc.* **61** [1939], 3192; I., MICKLER, *Am. Soc.* **62** [1940], 2757. — *B.* Beim Erhitzen von o-Kresol mit Triphenylchlormethan auf 180°, zweckmäßig in Gegenwart von Zinkchlorid (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 289). Neben geringeren Mengen o-Tolyl-trityl-äther beim Erhitzen einer Lösung von Natrium in überschüssigem o-Kresol mit Triphenylchlormethan auf 120° (SCHORIGIN, *B.* **59**, 2507). Aus o-Kresol und Triphenylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure bei längerem Aufbewahren (SCH., *B.* **60**, 2376) oder bei kurzem Erwärmen (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 636). Bildet sich aus o-Tolyl-trityl-äther beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 160° (VAN A., *R.* **46**, 290) oder neben anderen Produkten bei längerem Erhitzen mit Natrium und Toluol im Rohr auf dem Wasserbad (SCH., *B.* **59**, 2511). Aus 4-Amino-3-methyl-tetraphenylmethan durch Diazotieren mit Isoamylnitrit und konz. Schwefelsäure in Eisessig und nachfolgendes Kochen mit Wasser (VAN A., *R.* **46**, 503).

$C(C_6H_5)_3$ — CH_3 — OH

Krystalle (aus Eisessig oder aus Benzol + Benzin). F: 186° (SCHORIGIN, *B.* **60**, 2376), 185° (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 289), 183° (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 637). Sehr schwer löslich in heißem Benzin (SCH., *B.* **59**, 2507). — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in heißem Eisessig (SCH., *B.* **59**, 2507) und beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 40° (B., H., *Soc.* **1928**, 634) geringe Mengen Triphenylcarbinol. Bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom (SCH., *B.* **59**, 2507), bei der Destillation mit Natronkalk und beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig (B., H., *Soc.* **1928**, 632, 634) bildet sich Triphenylmethan.

4-Methoxy-3-methyl-tetraphenylmethan $C_{27}H_{24}O = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-o-tolyläther und Triphenylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 637). Durch Behandlung von in Benzol gelöstem 4-Oxy-3-methyl-tetraphenylmethan mit Dimethylsulfat und methylalkoholischer Kalilauge (B., H.). — Krystalle (aus Eisessig oder Aceton). F: 165°. — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 40° Triphenylcarbinol, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig Triphenylmethan (B., H., *Soc.* **1928**, 634).

4-Äthoxy-3-methyl-tetraphenylmethan $C_{28}H_{26}O = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Triphenylcarbinol auf Äthyl-o-tolyl-äther in Eisessig-Schwefelsäure (HARDY, *Soc.* **1929**, 1008). Aus 4-Amino-3-methyl-tetraphenylmethan beim Diazotieren mit Isoamylnitrit und Schwefelsäure in Eisessig und Kochen des erhaltenen Diazoniumsulfats mit absol. Alkohol (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 503; H., *Soc.* **1929**, 1009). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 144° (H.), 143° (VAN A.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig (H.).

4-Acetoxy-3-methyl-tetraphenylmethan $C_{28}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-3-methyl-tetraphenylmethan mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 637). — Prismen (aus Benzol und Methanol). F: 150°.

5-Brom-4-methoxy-3-methyl-tetraphenylmethan $C_{27}H_{23}OBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Bromierung von 4-Methoxy-3-methyl-tetraphenylmethan in siedendem Eisessig (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 638). — Prismen (aus Eisessig). F: 180°.

$C(C_6H_5)_3$; Br·; ·CH_3; O·CH_3

4. ***6-Oxy-3-methyl-tetraphenylmethan, 2-Trityl-p-kresol*** $C_{26}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 631, 632. — *B.* Aus p-Kresol-natrium und Triphenylchlormethan in überschüssigem p-Kresol bei 130—140° (SCHORIGIN, *B.* **60**, 2378). — Prismen (aus Eisessig). F: 182° (SCH.). Gibt mit Schwefelsäure keine Färbung (SCH.). — Liefert beim Erwärmen mit Chromtrioxyd in Eisessig auf dem Wasserbad Triphenylcarbinol (SCH.); geringe Mengen Triphenylcarbinol treten auch beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 40° auf (BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 634). Liefert bei der Destillation mit Natronkalk Triphenylmethan (B., H., *Soc.* **1928**, 632). Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig nicht verändert (B., H.).

$C(C_6H_5)_3$; HO·; ·CH_3

5. ***4(oder 2)-Oxy-2(oder 4)-methyl-tetraphenylmethan, 4(oder 6)-Trityl-m-kresol*** $C_{26}H_{22}O$, Formel I oder II. *B.* Entsteht aus m-Kresol durch Einw. von Triphenylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (SCHORIGIN, *B.* **60**, 2376; BOYD, HARDY, *Soc.* **1928**, 638), durch Einw. von Triphenylchlormethan auf das Natriumsalz in heißem Xylol (SCH.) sowie neben anderen Produkten beim Erhitzen mit Triphenylmethylphosphonsäuredichlorid auf 120° (B., H., *Soc.* **1928**, 636; vgl. HATT, *Soc.* **1933**, 776). — Krystalle (aus Eisessig). F: 213—214° (SCH.), 213° (B., H.). — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 50° geringe Mengen Triphenylcarbinol (B., H., *Soc.* **1928**, 634). Gibt bei der Destillation mit Natronkalk und beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig Triphenylmethan (B., H., *Soc.* **1928**, 632); geringe Mengen Triphenylmethan werden auch bei der Destillation mit Zinkstaub erhalten (SCH., *B.* **60**, 2377).

I. $C(C_6H_5)_3$; ·CH_3; OH — II. $C(C_6H_5)_3$; ·OH; CH_3

6. ***Phenyl-benzyl-diphenylyl-carbinol*** $C_{26}H_{22}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-diphenylyl-keton und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 28). — Prismen (aus Benzin). F: 129—130°. — Geht beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Benzol in α.β-Diphenyl-α-diphenylyl-äthylen über. — Färbt konz. Schwefelsäure blaustichig kirschrot.

Benzyläther $C_{33}H_{28}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzylchlorid auf Phenyl-diphenylyl-keton-dinatrium in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 28). — Nadeln (aus Eisessig). F: 164—165°.

7. ***4-p-Tolyl-triphenylcarbinol, Diphenyl-[4-methyl-diphenylyl]-carbinol*** $C_{26}H_{22}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von 4-p-Tolyl-benzophenon mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol, in geringerer Menge durch Umsetzung von Benzophenon mit 4-Methyl-diphenylylmagnesiumbromid und durch Kondensation von Benzophenonchlorid mit 4-Methyl-diphenyl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Eisen(III)-chlorid oder Zinn(IV)-chlorid (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* **48**, 1381, 1382). — Krystalle (aus Benzol). F: 95—96°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in kaltem Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid in Benzol + Äther 4-p-Tolyl-triphenylchlormethan (E II **5**, 575).

Methyläther $C_{27}H_{24}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen von 4-p-Tolyl-triphenylchlormethan in absol. Methanol (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* **48**, 1382). — F: 110°.

Äthyläther $C_{28}H_{26}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* **48**, 1382). — F: 130—131°.

Bis-[4-p-tolyl-triphenylmethyl]-peroxyd $C_{52}H_{42}O_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf eine Lösung von 4-p-Tolyl-triphenylmethyl (E II **5**, 678) in Benzol (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* **48**, 1382). — Krystalle. F: 169° bis 170° (Zers.).

8. ***2-Methyl-4'-phenyl-triphenylcarbinol, Phenyl-o-tolyl-diphenylyl-carbinol*** $C_{26}H_{22}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$.

Äthyläther $C_{28}H_{26}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 0,2%iger alkoholischer Salzsäure auf α-Methyl-d-glucopyranosid-[2-methyl-4'-phenyl-triphenylmethyläther]-(6) (KARRER, HELFENSTEIN, *Helv.* **11**, 846). — F: 144°. Opt.-inakt.

9. ***Methyl-bis-diphenylyl-carbinol***, ***α.α-Bis-diphenylyl-äthylalkohol*** $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5\cdot C_6H_4)_2C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von Bis-diphenylyl-keton mit Methylmagnesiumjodid in Äther, zuletzt bei Siedetemperatur (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 42). — Nadeln (aus Methanol). F: 147°. Färbt Schwefelsäure blaustichig rot. — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure α.α-Bis-diphenylyl-äthylen.

4. Oxy-Verbindungen $C_{27}H_{24}O$.

1. ***1.1.3.3-Tetraphenyl-propanol-(1), 1-Oxy-1.1.3.3-tetraphenyl-propan, α.α.γ.γ-Tetraphenyl-propylalkohol*** $C_{27}H_{24}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$ (H 733). *B.* Aus β.β-Diphenyl-propionsäure und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 453). — F: 97—98° (P., Mitarb.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber, sofort nach Gelb umschlagender Farbe (ZIEGLER, *A.* **434**, 46 Anm. 2). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Benzophenon und geringe Mengen Benzoesäure (P., Mitarb.).

2. ***1.2.2.3-Tetraphenyl-propanol-(1), 1-Oxy-1.2.2.3-tetraphenyl-propan, α.β.β.γ-Tetraphenyl-propylalkohol*** $C_{27}H_{24}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Durch Behandlung von Diphenylbenzylcarbinol-methyläther mit Natrium in Äther und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Benzaldehyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 261). — Würfel (aus Benzin). F: 141—142°. — Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure auf 140° 1.2.2-Triphenyl-hydrinden.

3. ***2-β-Phenäthyl-triphenylcarbinol*** $C_{27}H_{24}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus Dibenzyl-carbonsäure-(2)-methylester und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 267). — Nadeln (aus Benzin). F: 103° (über Phosphorpentoxyd getrocknet). — Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid in Benzol und Sättigen der Lösung mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung 2-β-Phenäthyl-triphenylchlormethan (E II **5**, 675).

5. Oxy-Verbindungen $C_{28}H_{26}O$.

1. ***1.2.3.4-Tetraphenyl-butanol-(2), 2-Oxy-1.2.3.4-tetraphenyl-butan, α.β-Diphenyl-α.β-dibenzyl-äthylalkohol*** $C_{28}H_{26}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Umsetzung von rechtsdrehendem ms-Benzyl-desoxybenzoin mit Benzylmagnesiumchlorid in siedendem Äther (MCKENZIE, ROGER, WILLS, *Soc.* **1926**, 790). — Nadeln (aus Petroläther). F: 167—168°. $[\alpha]_D^{17}$: +155° (Chloroform; c = 1,3).

2. ***1.1.3-Triphenyl-2-benzyl-propanol-(1), 1-Oxy-1.1.3-triphenyl-2-benzyl-propan, α.α.γ-Triphenyl-β-benzyl-propylalkohol*** $C_{28}H_{26}O = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus Dibenzylessigsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 49). — Prismen (aus Benzin). F: 100°. Schwer löslich in Petroläther. — Liefert bei der Umwandlung in das Chlorid und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Pyridin α.α-Diphenyl-β.β-dibenzyl-äthylen.

3. ***2-Oxy-1.1.3-triphenyl-2-benzyl-propan, Dibenzyl-benzhydryl-carbinol*** $C_{28}H_{26}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot OH$ (E I 365). Vgl. dazu ORECHOW, Ж. **54**, 320; *C.* **1923** III, 1010.

4. ***1.1.3.3-Tetraphenyl-butanol-(4), 4-Oxy-1.1.3.3-tetraphenyl-butan, β.β.δ.δ-Tetraphenyl-butylalkohol*** $C_{28}H_{26}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot OH$.

4-Methoxy-1.1.3.3-tetraphenyl-butan $C_{29}H_{28}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrierung von 4-Methoxy-1.1.3.3-tetraphenyl-buten-(1) (S. 732) in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Propylalkohol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 242). — Krystalle (aus Methanol). F: 87,5—89°.

6. Oxy-Verbindungen $C_{29}H_{28}O$.

1. ***3-Oxy-1.2.4-triphenyl-3-benzyl-butan, β.γ-Diphenyl-α.α-dibenzyl-propylalkohol*** $C_{29}H_{28}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot OH$ (E I 365). Sehr leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Ligroin (ORECHOW, SIW, Ж. **54**, 331; *C.* **1923** III, 1010).

2. ***4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-tetraphenylmethan, 4-Trityl-thymol*** $C_{29}H_{28}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von Triphenylcarbinol mit Thymol in Eisessig-Schwefelsäure (HARDY, *Soc.* **1929**, 1006). — Existiert in 2 Modifikationen. Die niedrigerschmelzende Form bildet Nadeln (aus Methanol), F: 106° bis 107° und geht oberhalb des Schmelzpunkts in die höherschmelzende Form (F: 157°) über; die höherschmelzende Form wandelt sich beim Umkrystallisieren aus Methanol wieder in die niedrigerschmelzende um. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer in kaltem Methanol. — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure geringe Mengen Triphenylcarbinol, beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig Triphenylmethan.

[Formel: $C(C_6H_5)_3$, CH_3, $(CH_3)_2CH$, OH am Benzolring]

7. 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexanol-(3), 3-Oxy-1.1.6.6-tetraphenyl-hexan $C_{30}H_{30}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexanol-(3)-on-(4) oder 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexandion-(3.4) mit Natrium und Isoamylalkohol (VORLÄNDER, RACK, LEISTER, *B.* **56**, 1134). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139—141°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Isoamylalkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton, unlöslich in Petroläther und Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, beim Erwärmen in Braun übergehender Farbe. — Liefert mit Acetanhydrid und mit Benzoylchlorid + Pyridin ölige Produkte.

20. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{25}H_{18}O$.

1. ***3.3-Diphenyl-1-β-naphthyl-propin-(1)-ol-(3), 3-Oxy-3.3-diphenyl-1-β-naphthyl-propin, Diphenyl-[β-naphthylacetylenyl]-carbinol*** $C_{25}H_{18}O = C_{10}H_7\cdot C{:}C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus β-Naphthylacetylen-magnesiumbromid und Benzophenon in absol. Äther (WILLEMART, *A. ch.* [10] **12**, 388; vgl. W., *C. r.* **188**, 1174). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99—100°. — Gibt mit Phosphortrichlorid in absol. Petroläther 3-Chlor-3.3-diphenyl-1-β-naphthyl-propin-(1). Lagert sich beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure in α.α-Diphenyl-β-[β-naphthoyl]-äthylen um.

2. ***1.3-Diphenyl-3-α-naphthyl-propin-(1)-ol-(3), 3-Oxy-1.3-diphenyl-3-α-naphthyl-propin, Phenyl-phenylacetylenyl-α-naphthyl-carbinol*** $C_{25}H_{18}O = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot C(C_{10}H_7)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von Phenylacetylenmagnesiumbromid mit Phenyl-α-naphthyl-keton oder von α-Naphthylmagnesiumbromid mit Phenyl-benzoyl-acetylen in Äther (WILLEMART, *A. ch.* [10] **12**, 379, 380; vgl. W., *C. r.* **188**, 1173). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137—138°. — Gibt mit Phosphortrichlorid in absol. Äther 3-Chlor-1.3-diphenyl-3-α-naphthyl-propin-(1). Geht beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure in ein amorphes Produkt über.

3. ***9-Phenyl-9-[4-oxy-phenyl]-fluoren*** $C_{25}H_{18}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 734). Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig 9-Phenyl-fluoren (HARDY, *Soc.* **1929**, 1009).

2. Oxy-Verbindungen $C_{26}H_{20}O$.

1. ***10-Oxy-9.9-diphenyl-dihydroanthracen, 10.10-Diphenyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{26}H_{20}O = C_6H_4<\begin{matrix} C(C_6H_5)_2 \\ CH(OH) \end{matrix}>C_6H_4$ (H 734). *B.* Durch Reduktion von 10.10-Diphenyl-anthron-(9) mit amalgamiertem Aluminium in siedendem verdünntem Alkohol (BERGMANN, HERVEY, *B.* **62**, 916). — Gibt bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Eisessig 10-Chlor-9.9-diphenyl-dihydroanthracen.

10-Methoxy-9.9-diphenyl-dihydroanthracen $C_{27}H_{22}O = C_6H_4<\begin{matrix} C(C_6H_5)_2 \\ CH(O\cdot CH_3) \end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 10-Chlor-9.9-diphenyl-dihydroanthracen mit Methanol und Kaliumcarbonat (BERGMANN, HERVEY, *B.* **62**, 916). — Krystalle (aus Propylalkohol). F: 147° (unkorr.).

10-Äthoxy-9.9-diphenyl-dihydroanthracen $C_{28}H_{24}O = C_6H_4<\begin{matrix} C(C_6H_5)_2 \\ CH(O\cdot C_2H_5) \end{matrix}>C_6H_4$ (H 734). *B.* Beim Kochen von 10-Chlor-9.9-diphenyl-dihydroanthracen mit Alkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (BERGMANN, HERVEY, *B.* **62**, 916). — F: 163° (unkorr.).

2. *9-Oxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen, 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)* $C_{26}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von 10-Phenyl-anthron-(9) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 174). — Stäbchen (aus Aceton). F: 202—203° (SCH., B.). — Liefert beim Kochen mit Kalium oder Kaliumhydroxyd in Xylol 9.10-Diphenyl-anthracen; fügt man beim Kochen mit Kalium Alkylhalogenide oder Alkohol zu, so erhält man die Verbindung von 9.10-Diphenyl-anthracen mit höherschmelzenden 9.10-Diphenyl-dihydroanthracen (E II **5**, 689) (HAACK, *B.* **62**, 1772, 1780, 1781; vgl. SCH., B.); bei der Umsetzung mit Kalium und Methyljodid in Xylol kann unter bestimmten Versuchsbedingungen auch 9-Methoxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen erhalten werden (SCH., B.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine himmelblaue, rasch über Grün in Braun übergehende Färbung und geht dabei in Lösung; die Lösung fluoresciert blauviolett (SCH., B.).

C_6H_5 $\diagdown$ C $\diagup$ OH ... CH ... C_6H_5

9-Methoxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen $C_{27}H_{22}O = C_6H_5\cdot HC<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2,2 g 9-Oxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen mit 0,5 g Kalium und 10 cm^3 Methyljodid in 30 cm^3 Xylol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 174). — Krystalle (aus Essigester). F: 226°.

1.5-Dichlor-9-oxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{26}H_{18}OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 3—4 Mol Phenylmagnesiumbromid auf 1.5-Dichlor-10-phenyl-anthron-(9) in Äther (BARNETT, COOK, WILTSHIRE, *Soc.* **1927**, 1732). — Krystalle (aus Alkohol). F: 201° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Eisessig und etwas Salzsäure 1.5-Dichlor-9.10-diphenyl-anthracen.

C_6H_5 OH Cl C ... CH ... Cl C_6H_5

3. *9-Oxy-9-benzhydryl-fluoren, 9-Benzhydryl-fluorenol-(9)* $C_{26}H_{20}O = {C_6H_4 \atop C_6H_4}>C(OH)\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Fluorenon auf Benzhydrylnatrium in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 20). — Krystalle (aus Benzin). F: 183°. — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid 9-Diphenylmethylen-fluoren (E II **5**, 690) (SCH., B., *A.* **463**, 215).

4. *9-[α-Oxy-benzhydryl]-fluoren, Diphenyl-fluorenyl-(9)-carbinol* $C_{26}H_{20}O = {C_6H_4 \atop C_6H_4}>CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$ (E I 365). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Benzophenon auf 9-Lithium-fluoren in Benzol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 216). — An der Luft verwitternde Nadeln (aus Benzol). F: 217°. — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid 9-Diphenylmethylen-fluoren (E II **5**, 690).

3. Oxy-Verbindungen $C_{27}H_{22}O$.

1. *1.1.3.3-Tetraphenyl-propen-(1)-ol-(3), 3-Oxy-1.1.3.3-tetraphenyl-propen-(1), α.α.γ.γ-Tetraphenyl-allylalkohol* $C_{27}H_{22}O = (C_6H_5)_2C:CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$ (H 734; E I 365). *B.* Durch Umsetzung von Benzophenon mit β.β-Diphenyl-vinylmagnesiumbromid (ZIEGLER, *A.* **434**, 75) oder von β-Phenyl-zimtsäureäthylester mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 237). — F: 140° (SCH., B.), 138° (VORLÄNDER, OSTERBURG, MEYE, *B.* **56**, 1143). — Gibt beim Erhitzen auf 140—150° Tetraphenylallen (Z.). Bei längerem Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht 1.3.3-Triphenyl-inden (Z.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violettrote, beim Aufbewahren in Gelbrot übergehende Färbung (SCH., B.).

Äthyl-[α.α.γ.γ-tetraphenyl-allyl]-äther $C_{29}H_{26}O = (C_6H_5)_2C:CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Schwefelsäure auf α.α.γ.γ-Tetraphenyl-allylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur (ZIEGLER, *A.* **434**, 75; SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 238). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106—107° (Z.), 104° (SCH., B.). — Liefert mit Kaliumpulver oder Kalium-Natrium-Legierung in Äther bei Zimmertemperatur 3-Kalium-1.1.3.3-tetraphenyl-propen-(1) (ZIEGLER, THIELMANN, *B.* **56**, 1740); reagiert analog mit Natrium in Äther (SCH., B.).

Bis-[α.α.γ.γ-tetraphenyl-allyl]-peroxyd $C_{54}H_{42}O_2 = [(C_6H_5)_2C:CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O-]_2$. *B.* Beim Einleiten von Luft in eine äther. Suspension von α.α.γ.γ-Tetraphenyl-allyl (E II **5**, 688) (ZIEGLER, *A.* **434**, 78). — F: 146°.

[α.α.γ.γ-Tetraphenyl-allyl]-perchlorat $C_{27}H_{21}O_4Cl = [(C_6H_5)_2C:CH\cdot C(C_6H_5)_2]ClO_4$. *B.* Durch Einw. von Überchlorsäure und Acetanhydrid auf α.α.γ.γ-Tetraphenyl-allylalkohol oder Tetraphenylallen in absol. Äther bei 0° (ZIEGLER, *A.* **434**, 76). — Braunes, unbeständiges Pulver. Zersetzt sich bei 63—64°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von

1.3.3-Triphenyl-inden. Gibt beim Schütteln mit Natronlauge und Äther α.α.γ.γ-Tetraphenyl-allylalkohol. Liefert beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung α.α.γ.γ-Tetraphenyl-allyl (E II 5, 688).

2. ***1-[α-Oxy-cinnamyl]-3-cinnamyliden-inden*** $C_{27}H_{22}O$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C=CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5\\ >CH\\ C-CH(OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (H 734). Vgl. dazu WHITBY, KATZ, *Am. Soc.* **50**, 1169.

3. ***1-Oxy-1.2.2-triphenyl-hydrinden*** $C_{27}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung von Diphenyl-benzyl-essigsäurechlorid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 260). — Tafeln (aus Essigester). F: 172—173°. Färbt konz. Schwefelsäure orangegelb. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor in siedendem Eisessig 1.2.2-Triphenyl-hydrinden.

$C(C_6H_5)\cdot OH$ / CH_2 / $C(C_6H_5)_2$

4. ***9-Oxy-9-phenyl-10-benzyl-dihydroanthracen, 9-Phenyl-10-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{27}H_{22}O = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)(OH)\\ CH(CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}>C_6H_4$.

1.5-Dichlor-9-oxy-9-phenyl-10-benzyl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9-phenyl-10-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{27}H_{20}OCl_2$, Formel I. *B.* Durch Einw. von 3 Mol Phenylmagnesiumbromid auf 1.5-Dichlor-10-benzyl-anthron-(9) in Äther (BARNETT, COOK, *Soc.* **1928**, 569). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 167°. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und etwas Salzsäure auf dem Wasserbad 1.5-Dichlor-9-phenyl-10-benzyl-anthracen.

5. ***10-Oxy-9-phenyl-10-benzyl-dihydroanthracen, 10-Phenyl-9-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{27}H_{22}O$, Formel II. *B.* Durch Einw. von 3 Mol

I. C_6H_5, OH, C, Cl, CH, Cl, $CH_2\cdot C_6H_5$ II. C_6H_5, CH, HO, C, $CH_2\cdot C_6H_5$ III. C_6H_5, Cl, CH, C, Cl, HO, $CH_2\cdot C_6H_5$

Benzylmagnesiumhalogenid auf 10-Phenyl-anthron-(9) in Äther (BARNETT, COOK, WILTSHIRE, *Soc.* **1927**, 1730). — Krystalle (aus Benzol). F: 177°. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig allein oder unter Zusatz von Acetanhydrid, Salzsäure oder Schwefelsäure 9-Phenyl-10-benzyl-anthracen.

1.5-Dichlor-10-oxy-9-phenyl-10-benzyl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-10-phenyl-9-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{27}H_{20}OCl_2$, Formel III. *B.* Bei der Einw. von 3 Mol Benzylmagnesiumchlorid auf 1.5-Dichlor-10-phenyl-anthron-(9) in Äther (BARNETT, COOK, WILTSHIRE, *Soc.* **1927**, 1732). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173°. Unlöslich in Äther. — Wird beim Erhitzen auf 300° und beim Kochen mit Eisessig und Salzsäure oder Schwefelsäure oder mit Acetanhydrid teilweise zersetzt.

6. ***10-Oxy-9-phenyl-10-o-tolyl-dihydroanthracen, 10-Phenyl-9-o-tolyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{27}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von o-Tolylmagnesiumbromid auf 10-Phenyl-anthron-(9) in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 180). — Nadeln (aus Propylalkohol). F: 201° (Zers.) (SCH., B.). — Liefert beim Kochen mit Kaliumhydroxyd in Xylol 9-Phenyl-10-o-tolyl-anthracen; beim Kochen mit Kalium und tert.-Butylchlorid in Xylol entsteht 9-Phenyl-10-o-tolyl-dihydroanthracen (HAACK, *B.* **62**, 1775, 1776, 1782; vgl. SCH., B., *A.* **463**, 181). — Wird von konz. Schwefelsäure tiefgrün gefärbt und löst sich beim Aufbewahren mit blaßgrüner, beim Erwärmen in Braun mit violetter Fluorescenz übergehender Farbe (SCH., B.).

C_6H_5, CH, $CH_3\cdot C_6H_4$, C, OH

7. ***10-Oxy-9-methyl-9.10-diphenyl-dihydroanthracen, 10-Methyl-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{27}H_{22}O = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)(CH_3)\\ C(C_6H_5)(OH)\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch Behandlung von 9-Oxy-10-methoxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen mit Natrium in Äther und Umsetzung der entstandenen Natriumverbindung mit Methyljodid (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 277). — Krystalle (aus Isoamylalkohol). F: 183—184°. Fluoresciert in Lösung. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine olivgrüne Färbung. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor in Eisessig 9-Methyl-9.10-diphenyl-dihydroanthracen.

8. *α.α-Diphenyl-β-[fluorenyl-(9)]-äthylalkohol* $C_{27}H_{22}O$ = C_6H_4/C_6H_4>$CH\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von Fluorenyl-(9)-essigsäureäthylester mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 270). — Nadeln (aus Benzin). F: 121°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelrotbraune Färbung. — Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther in der Kälte und Kochen des Reaktionsprodukts mit Pyridin 9-[β.β-Diphenyl-vinyl]-fluoren.

4. Oxy-Verbindungen $C_{28}H_{24}O$.

1. *1.1.3.3-Tetraphenyl-buten-(1)-ol-(4), 4-Oxy-1.1.3.3-tetraphenyl-buten-(1)* $C_{28}H_{24}O = (C_6H_5)_2C:CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot OH$.

4-Methoxy-1.1.3.3-tetraphenyl-buten-(1) $C_{29}H_{26}O = (C_6H_5)_2C:CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlordimethyläther auf Tetraphenylallen-dinatrium (Syst. Nr. 2357) oder auf 3-Natrium-1.1.3.3-tetraphenyl-propen-(1) (Syst. Nr. 2357) (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 241, 242). — Prismen (aus Propylalkohol). F: 125°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Propylalkohol 4-Methoxy-1.1.3.3-tetraphenyl-butan. Färbt konz. Schwefelsäure mißfarben gelblichrot.

CH₃, C, OH; CH; CH(C₆H₅)₂ — I.
CH₃, OH, Cl; C; CH; Cl; CH(C₆H₅)₂ — II.
C₆H₅·CH₂, Cl; C(OH); CH; Cl; CH₂·C₆H₅ — III.
CH₂·C₆H₅, Cl, Cl; C(OH); CH; CH₂·C₆H₅ — IV.

2. *9-Oxy-9-methyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 9-Methyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9)* $C_{28}H_{24}O$, Formel I. *B.* Durch Umsetzung von 10-Benzhydryl-anthron-(9) mit 3 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* 1929, 1757). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 216°. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure auf dem Wasserbad 9-Methyl-10-benzhydryl-anthracen.

1.5-Dichlor-9-oxy-9-methyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9-methyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{28}H_{22}OCl_2$, Formel II. *B.* Durch Einw. von 3 Mol Methylmagnesiumhalogenid auf 1.5-Dichlor-10-benzhydryl-anthron-(9) (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* 1929, 20, 22). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 160°. Schwer löslich in Äther. — Wird beim Erhitzen mit Eisessig und etwas Salzsäure auf dem Wasserbad in 1.5-Dichlor-9-methyl-anthracen und Benzhydrol gespalten.

3. *9-Oxy-9.10-dibenzyl-dihydroanthracen, 9.10-Dibenzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)* $C_{28}H_{24}O = C_6H_4<^{C(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)}_{CH(CH_2\cdot C_6H_5)}>C_6H_4$.

1.5-Dichlor-9-oxy-9.10-dibenzyl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9.10-dibenzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{28}H_{22}OCl_2$, Formel III. *B.* Durch Einw. von 3 Mol Benzylmagnesiumchlorid auf 1.5-Dichlor-10-benzylanthron-(9) in Äther (BARNETT, COOK, *Soc.* 1928, 569). — Nadeln (aus Aceton). F: 197°. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und etwas Salzsäure oder Schwefelsäure 1.5-Dichlor-10-benzyl-9-benzyliden-dihydroanthracen.

1.8-Dichlor-9-oxy-9.10-dibenzyl-dihydroanthracen, 1.8-Dichlor-9.10-dibenzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{28}H_{22}OCl_2$, Formel IV. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* 62, 3071). — Krystalle (aus Benzol). F: 195° (unter Gelbfärbung). Schwer löslich in Äther. — Gibt bei ½-stdg. Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure auf dem Wasserbad 4.5-Dichlor-10-benzyl-9-benzyliden-dihydroanthracen.

V. C₆H₅·CH₂, C, OH; CH; Cl, Cl; CH₂·C₆H₅
VI. C₆H₄Cl·CH₂, Cl; C(OH); CH; Cl; CH₂·C₆H₅
VII. C₆H₅·CH₂, Cl; C(OH); CH; Cl; CH₂·C₆H₄Cl

4.5-Dichlor-9-oxy-9.10-dibenzyl-dihydroanthracen, 4.5-Dichlor-9.10-dibenzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{28}H_{22}OCl_2$, Formel V. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* 62, 3071). — Krystalle (aus Benzol). F: 191°. Leicht löslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure auf dem Wasserbad 4.5-Dichlor-10-benzyl-9-benzyliden-dihydroanthracen.

1.5-Dichlor-9-oxy-10-benzyl-9-[4-chlor-benzyl]-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-10-benzyl-9-[4-chlor-benzyl]-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{28}H_{21}OCl_3$, Formel VI auf S. 732. *B.* Durch Einw. von 3 Mol 4-Chlor-benzylmagnesiumchlorid auf 1.5-Dichlor-10-benzyl-anthron-(9) in Äther (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 3077). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 194°. — Gibt beim Kochen mit Eisessig und Salzsäure 1.5-Dichlor-10-benzyl-9-[4-chlor-benzyliden]-dihydroanthracen.

1.5-Dichlor-9-oxy-9-benzyl-10-[4-chlor-benzyl]-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9-benzyl-10-[4-chlor-benzyl]-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{28}H_{21}OCl_3$, Formel VII auf S. 732. *B.* Durch Einw. von 3 Mol Benzylmagnesiumchlorid auf 1.5-Dichlor-10-[4-chlor-benzyl]-anthron-(9) in Äther (BARNETT, WILTSHIRE, *B.* **62**, 3076). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: ca. 155°. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure auf dem Wasserbad 1.5-Dichlor-10-[4-chlor-benzyl]-9-benzyliden-dihydroanthracen.

5. Oxy-Verbindungen $C_{29}H_{26}O$.

1. ***9-Oxy-9-äthyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 9-Äthyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{29}H_{26}O = (C_6H_5)_2CH\cdot HC{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C(OH)\cdot C_2H_5$.

1.5-Dichlor-9-oxy-9-äthyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9-äthyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{29}H_{24}OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge durch Einw. von 3 Mol Äthylmagnesiumhalogenid auf 1.5-Dichlor-10-benzhydryl-anthron-(9) in Äther (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* **1929**, 22). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 140°. Leicht löslich in Äther. — Wird beim Erhitzen mit Eisessig und etwas Salzsäure auf dem Wasserbad in 1.5-Dichlor-9-äthyl-anthracen und Benzhydrol gespalten.

2. ***9-Oxy-9-methyl-10.10-dibenzyl-dihydroanthracen, 9-Methyl-10.10-dibenzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{29}H_{26}O = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von 1,5—2 Mol Methylmagnesiumhalogenid auf 10.10-Dibenzyl-anthron-(9) in Äther (BARNETT, COOK, *Soc.* **1928**, 571). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 175°.

6. Oxy-Verbindungen $C_{30}H_{28}O$.

1. ***9-Oxy-9-propyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 9-Propyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{30}H_{28}O = (C_6H_5)_2CH\cdot HC{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$.

1.5-Dichlor-9-oxy-9-propyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9-propyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{30}H_{26}OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge durch Einw. von 3 Mol Propylmagnesiumhalogenid auf 1.5-Dichlor-10-benzhydryl-anthron-(9) in Äther (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* **1929**, 22). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 185°. Leicht löslich in Äther.

2. ***9-Oxy-9-isopropyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 9-Isopropyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{30}H_{28}O = (C_6H_5)_2CH\cdot HC{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$.

1.5-Dichlor-9-oxy-9-isopropyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9-isopropyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{30}H_{26}OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* **1929**, 22). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 170°. Leicht löslich in Äther.

3. ***10-Oxy-10-äthyl-9.9-dibenzyl-9.10-dihydro-phenanthren*** $C_{30}H_{28}O$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der H 734 als 10-Oxy-9-äthyl-9.10-dibenzyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) aufgeführten Verbindung zu; das von ZINCKE, TROPP (*A.* **362**, 258) benutzte Ausgangsmaterial war nicht 9.10-Oxido-9.10-dibenzyl-9.10-dihydro-phenanthren, sondern 10-Oxo-9.9-dibenzyl-9.10-dihydro-phenanthren (E I 7, 307) (MEERWEIN, *A.* **396** [1913], 248, 249).

7. Oxy-Verbindungen $C_{31}H_{30}O$.

1. ***9-Oxy-9-butyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 9-Butyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{31}H_{30}O$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot HC<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>C(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$.

1.5-Dichlor-9-oxy-9-butyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9-butyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{31}H_{28}OCl_2$, s. nebenstehende Formel (R = $[CH_2]_3\cdot CH_3$). *B.* In geringer Menge durch Einw. von 3 Mol. Butylmagnesiumhalogenid auf 1.5-Dichlor-10-benzhydryl-anthron-(9) in Äther (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* **1929**, 22). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 182°. Leicht löslich in Äther.

R, Cl, C(OH), CH, Cl, $CH(C_6H_5)_2$

2. ***9-Oxy-9-isobutyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 9-Isobutyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{31}H_{30}O$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot HC<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

1.5-Dichlor-9-oxy-9-isobutyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9-isobutyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{31}H_{28}OCl_2$, s. obenstehende Formel [R = $CH_2\cdot CH(CH_3)_2$]. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* **1929**, 22). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 212°. Leicht löslich in Äther.

8. 9-Oxy-9-isoamyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 9-Isoamyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{32}H_{32}O$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot HC<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

1.5-Dichlor-9-oxy-9-isoamyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9-isoamyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{32}H_{30}OCl_2$, s. obenstehende Formel (R = C_5H_{11}). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* **1929**, 22). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 193°. Leicht löslich in Äther.

21. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O$.

1. Tris-phenylacetylenyl-carbinol, Tris-phenyläthinyl-carbinol $C_{25}H_{16}O = (C_6H_5\cdot C{:}C)_3C\cdot OH$ (E I 365). *B.* Durch Eintragen einer äther. Lösung von Phenylpropiolsäurechlorid in eine Lösung von 4 Mol Phenylacetylenmagnesiumbromid in absol. Äther bei —10° (HESS, WELTZIEN, *B.* **54**, 2516). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 126—128° (unter Braunfärbung) (H., W.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, schwer in Petroläther (H., W.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Alkohol Tri-β-phenäthyl-carbinol (H., W., *B.* **54**, 2519). — Gibt mit konz. Schwefelsäure in Eisessig bei —15° eine unbeständige, tiefblauviolette Färbung (H., W., *B.* **54**, 2517); aus der mit konz. Schwefelsäure in Chloroform + Äther bei —115° erhältlichen tiefblauvioletten Lösung läßt sich das Carbinol durch Zersetzung mit Ammoniak unverändert zurückgewinnen (WELTZIEN, MICHEEL, HESS, *A.* **433**, 265). Gibt mit Überchlorsäure in Eisessig und mit Zinn(IV)-chlorid in Benzol unbeständige tiefblauviolette bzw. blaue Niederschläge (H., W., *B.* **54**, 2517). — $C_{24}H_{15}\cdot O\cdot SnCl_3$. *B.* Aus Tris-phenylacetylenyl-carbinol und Zinn(IV)-chlorid in Äthylchlorid bei —78° (WELTZIEN, MICHEEL, HESS, *A.* **433**, 264). Dunkelviolettes Pulver.

2. Oxy-Verbindungen $C_{27}H_{20}O$.

1. ***3-Oxy-1.2.3-triphenyl-inden,*** 1.2.3-Triphenyl-indenol-(1) $C_{27}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel (H 735). *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Diphenylindon in Äther + Benzol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 258). — F: 129—130°. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor in Eisessig 1.2.3-Triphenyl-hydrinden (E II **5**, 683).

$C(C_6H_5)\cdot OH$, $C\cdot C_6H_5$, C_6H_5

3-Methoxy-1.2.3-triphenyl-inden $C_{28}H_{22}O = C_6H_5\cdot C{<}{C_6H_4 \atop C(C_6H_5)}{>}C(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$ (H 735). Gibt bei 8-tägigem Schütteln mit Natrium in Äther 3-Natrium-1.2.3-triphenyl-inden (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 258).

2. ***10-Oxy-9-benzhydryl-anthracen, 10-Benzhydryl-anthranol-(9)*** $C_{27}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 10-Benzhydryl-anthron-(9), Syst. Nr. 662.

10-Acetoxy-9-benzhydryl-anthracen, [10-Benzhydryl-anthranyl-(9)]-acetat $C_{29}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 735). *B.* Durch Erhitzen von 10-Benzhydryl-anthron-(9) mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* **1929**, 813). — F: 234—235°.

3. ***9-Phenyl-10-[α-oxy-benzyl]-anthracen*** $C_{27}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel (X = H).

1.5-Dichlor-9-phenyl-10-[α-oxy-benzyl]-anthracen $C_{27}H_{18}OCl_2$, s. nebenstehende Formel (X = Cl). *B.* Durch Kochen von 1.5-Dichlor-9-phenyl-10-[α-brom-benzyl]-anthracen mit wäßr. Aceton in Gegenwart von Calciumcarbonat (COOK, *Soc.* **1928**, 2805). — Gelbe Krystallaggregate (aus Benzol + Alkohol). F: 189—191°. Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

1.5-Dichlor-9-phenyl-10-[α-äthoxy-benzyl]-anthracen $C_{29}H_{22}OCl_2 = C_6H_5\cdot C_{14}H_6Cl_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 1.5-Dichlor-9-phenyl-10-[α-brom-benzyl]-anthracen mit Alkohol oder mit Alkohol und Calciumcarbonat (COOK, *Soc.* **1928**, 2805). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 173—174°. Die Lösungen fluorescieren.

3. ***Phenyl-di-α-naphthyl-carbinol*** $C_{27}H_{20}O = (C_{10}H_7)_2C(C_6H_5)\cdot OH$ (H 735). *B.* Aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Benzoesäureäthylester in Toluol bei 100—110° (SCHOEPFLE, *Am. Soc.* **44**, 189). — Krystalle mit 1,5 C_6H_6 (aus Benzol). F: 166—167°. Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Aceton und Äther, ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Petroläther. Gibt mit konz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure unbeständige tiefrote Färbungen. — Wird durch Zinkstaub und Eisessig bei 75—80° zu Phenyl-di-α-naphthyl-methan reduziert. Gibt beim Kochen mit Eisessig 9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-fluoren. Bildet mit äquimolekularen Mengen Äther, Aceton, Essigester und Alkohol Additionsverbindungen, die bei 75—100° unter Zerfall in die Komponenten schmelzen. Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff oder besser mit Acetylchlorid in Benzol Phenyl-di-α-naphthyl-chlormethan.

[Phenyl-di-α-naphthyl-methyl]-acetat $C_{29}H_{22}O_2 = (C_{10}H_7)_2C(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Phenyl-di-α-naphthyl-carbinol mit Acetylbromid in Benzol, Verdünnen mit Eisessig und nachfolgendes Einleiten von Ammoniak (SCHOEPFLE, *Am. Soc.* **47**, 1470). — Nadeln (aus Äther). Färbt sich bei ca. 190° braun und schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Essigester, sehr schwer in Äther und Petroläther.

3. **1.1.3.5-Tetraphenyl-pentadien-(2.4)-ol-(1), 5-Oxy-1.3.5.5-tetraphenyl-pentadien-(1.3)** $C_{29}H_{24}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid auf β-Phenyl-β-styryl-acrylsäure-methylester in Äther (KOHLER, BUTLER, *Am. Soc.* **48**, 1046, 1048). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 121°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im durchfallenden Licht rot, im auffallenden Licht tiefblau. — Gibt bei der Ozonisierung Benzoesäure und Benzophenon. Reagiert in äther. Lösung mit Natrium unter Entwicklung von Wasserstoff, mit Äthylmagnesiumbromid unter Entwicklung von Äthan. Wird durch eiskalte methylalkoholische Salzsäure in ein krystallines Produkt vom Schmelzpunkt 64° übergeführt, das beim Befeuchten mit wenig Methanol in Triphenyl-styryl-allen (E II 5, 704) übergeht.

22. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{27}H_{18}O$.

1. ***9-Oxy-9-phenyl-1.2;7.8-dibenzo-fluoren, 9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-fluorenol,*** Phenyl-di-α-naphthofluorenol $C_{27}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von 1.2;7.8-Dibenzo-fluorenon mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (SCHOEPFLE, *Am. Soc.* **44**, 191). — Nadeln (aus Benzol). F: 286°. Löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Essigester und Alkohol, sehr schwer in Petroläther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung. — Wird durch Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig zu 9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-fluoren reduziert.

2. *9-[2-Oxy-phenyl]-1.2; 7.8-dibenzo-fluoren* $C_{27}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel.

9-[2-Methoxy-phenyl]-1.2; 7.8-dibenzo-fluoren $C_{28}H_{20}O$ = $C_{10}H_6 > CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ ($C_{10}H_6$). *B.* Entsteht aus [2-Methoxy-phenyl]-di-α-naphthyl-carbinol beim Kochen mit Eisessig und beim Behandeln mit Chlorwasserstoff oder etwas Acetylchlorid in Benzol oder Chloroform (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2399). Bei der Reduktion von 9-Oxy-9-[2-methoxy-phenyl]-1.2; 7.8-dibenzo-fluoren mit Zinkstaub (GO., MCG.). — Blättchen. F: 318°.

9-[2-Benzyloxy-phenyl]-1.2; 7.8-dibenzo-fluoren $C_{34}H_{24}O$ = $C_{10}H_6 > CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ($C_{10}H_6$). *B.* Entsteht aus [2-Benzyloxy-phenyl]-di-α-naphthyl-carbinol beim Kochen mit Eisessig und bei der Einw. von Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2400). — Krystalle. F: 210°. Löslich in Chloroform und Aceton.

2. Oxy-Verbindungen $C_{29}H_{22}O$.

1. *Triphenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan, 2-Oxy-1-triphenylmethyl-naphthalin, 1-Trityl-naphthol-(2)* $C_{29}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Triphenylcarbinol auf β-Naphthol bei Gegenwart von Schwefelsäure in Eisessig (HARDY, *Soc.* **1929**, 1006). — Krystalle (aus Alkohol). F: 228°. — Wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure und beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig nicht verändert.

2. *Triphenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-methan, 4-Oxy-1-triphenylmethyl-naphthalin, 4-Trityl-naphthol-(1)* $C_{29}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben geringen Mengen 2.4-Ditrityl-naphthol-(1) bei der Einw. von Triphenylcarbinol auf α-Naphthol in Gegenwart von Schwefelsäure in Eisessig (HARDY, *Soc.* **1929**, 1006). — Prismen mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol). F: 204—204,5°. — Wird bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 18° teilweise in α-Naphthol und Triphenylcarbinol gespalten. Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig Triphenylmethan.

3. *Phenyl-α-naphthyl-diphenylyl-carbinol* $C_{29}H_{22}O$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_{10}H_7)(C_6H_5) \cdot OH$ (E I 367). *B.* Entsteht aus Phenyl-α-naphthyl-diphenylyl-chlormethan beim Auflösen in Pyridin und Fällen mit Wasser in Form der Pyridinverbindung, beim Kochen mit 1 Mol Natriumacetat in Eisessig in Form der Essigsäure-Verbindung (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 320, 321). — Löst sich in 50%iger und 70%iger Schwefelsäure, in Schwefelsäure-monohydrat und in rauchender Schwefelsäure (15% SO_3) mit blauvioletter Farbe (Absorption bei 595 und 495 mμ), in rauchender Schwefelsäure (60% SO_3) mit roter Farbe; die Lösungen in Monohydrat und in 15%igem Oleum werden nach einiger Zeit grünrot dichroitisch (D., *J. pr.* [2] **109**, 285, 286). Blauviolette Lösungen bzw. Schmelzen erhält man ferner beim Auflösen in Trichloressigsäure (Absorption bei 620 und 495, nach Verdünnen mit Eisessig bei 595 und 495 mμ), in Phenol und in heißer bzw. geschmolzener Chloressigsäure, Salicylsäure, Ameisensäure, Glykolsäure und Mandelsäure sowie beim Sättigen der Eisessig-Lösung mit Chlorwasserstoff (D., *J. pr.* [2] **109**, 285, 286, 288). — Liefert beim Erhitzen mit Milchsäure, Valeriansäure oder Chloressigsäure auf Temperaturen oberhalb 180° 6.9-Diphenyl-1.2-benzo-fluoren oder 9-Diphenylyl-1.2-benzo-fluoren (E II **5**, 709) (D., *J. pr.* [2] **109**, 319).

Hydrat $6C_{29}H_{22}O + H_2O$(?). *B.* Beim Eintragen einer Eisessig-Lösung des Carbinols in Wasser (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 322). F: 96—98°. — Verbindung mit Essigsäure $C_{29}H_{22}O + C_2H_4O_2$. *B.* s. o. Schmilzt bei 98—100° zu einer trüben Flüssigkeit, wird wieder fest und schmilzt erneut bei 156° (D., *J. pr.* [2] **109**, 321). Gibt die Essigsäure beim Erhitzen mit Ligroin oder Benzol leicht, beim Erwärmen mit Wasser schwer ab. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blauviolette Färbung. — Verbindung mit Trichloressigsäure $4C_{29}H_{22}O + C_2HO_2Cl_3$ (?). Schmilzt bei 115—120° (D., *J. pr.* [2] **109**, 322). — Verbindung mit Pyridin $2C_{29}H_{22}O + C_5H_5N$. *B.* s. o. Krystallinisches Pulver (aus Ligroin). F: 126—128° (D., *J. pr.* [2] **109** 320). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blauviolette Färbung.

Methyläther $C_{30}H_{24}O$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_{10}H_7)(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-α-naphthyl-diphenylyl-chlormethan mit Methanol (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 319). — F: 187°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blauviolette Färbung.

3. Oxy-Verbindungen $C_{30}H_{24}O$.

1. ***Phenyl-α-naphthyl-[4-p-tolyl-phenyl]-carbinol*** $C_{30}H_{24}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_{10}H_7)(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von 4-p-Tolyl-benzophenon mit α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther + Benzol bei Siedetemperatur (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* **48**, 1383). — Schuppen (aus Tetrachlorkohlenstoff), F: 186°; benzolhaltige Krystalle (aus Benzol), die bei 130—135° unter Abgabe des Benzols schmelzen.

Bis-[phenyl-α-naphthyl-(4-p-tolyl-phenyl)-methyl]-peroxyd $C_{60}H_{46}O_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_{10}H_7)(C_6H_5) \cdot O-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf eine Lösung von Phenyl-α-naphthyl-[4-p-tolyl-phenyl]-methyl (E II **5**, 706) in Benzol (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* **48**, 1383). — F: 128—129° (Zers.).

2. ***p-Tolyl-α-naphthyl-diphenylyl-carbinol*** $C_{30}H_{24}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_{10}H_7)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$.

Methyläther $C_{31}H_{26}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_{10}H_7)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Tolyl-α-naphthyl-diphenylyl-chlormethan mit Methanol (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 317). — Krystalle. F: 186°. — Verhält sich gegen konz. Schwefelsäure wie p-Tolyl-α-naphthyl-diphenylyl-chlormethan (E II **5**, 705).

23. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O$.

1. **3-Phenyl-1.1-di-α-naphthyl-propin-(2)-ol-(1), Phenylacetylenyl-di-α-naphthyl-carbinol** $C_{29}H_{20}O = (C_{10}H_7)_2C(OH) \cdot C:C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylacetylenmagnesiumbromid und Di-α-naphthyl-keton in Äther (WILLEMART, *A. ch.* [10] **12**, 385; vgl. W., *C. r.* **188**, 1174). — Rhomboeder mit 1 $C_4H_{10}O$ (aus Äther). F: 70—71°. — Lagert sich bei 2-stdg. Kochen mit alkoh. Schwefelsäure in α.α-Di-[naphthyl-(1)]-β-benzoyl-äthylen um.

2. **10-Oxy-9-phenyl-10-α-naphthyl-dihydroanthracen, 10-Phenyl-9-α-naphthyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)** $C_{30}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 3 Mol α-Naphthylmagnesiumbromid auf 10-Phenyl-anthron-(9) in Äther (BARNETT, COOK, WILTSHIRE, *Soc.* **1927**, 1730). — Krystalle (aus Toluol). F: 260° bis 262°. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 9-Phenyl-10-α-naphthyl-anthracen.

C_6H_5 / CH / C(OH) / $C_{10}H_7$

3. Oxy-Verbindungen $C_{31}H_{24}O$.

1. ***Diphenyl-[4-oxy-phenyl]-diphenylyl-methan, 4-Oxy-α-diphenylyl-triphenylmethan*** $C_{31}H_{24}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Diphenyl-diphenylyl-carbinol und Phenol beim Kochen oder beim Aufbewahren in Eisessig-Schwefelsäure (HARDY, *Soc.* **1929**, 1009, 1010). — Krystalle (aus Eisessig). F: 183°. — Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig nicht verändert.

2. ***Phenyl-bis-diphenylyl-carbinol, 4.4'-Diphenyl-triphenylcarbinol*** $C_{31}H_{24}O = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot OH$ (H 736). Zur Farbreaktion mit Schwefelsäure in Eisessig vgl. ZIEGLER, BOYE, *A.* **458**, 234.

[3-Brom-phenyl]-bis-diphenylyl-carbinol, 3''-Brom-4.4'-diphenyl-triphenylcarbinol $C_{31}H_{23}OBr = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_4Br) \cdot OH$. *B.* Aus Diphenylylmagnesiumbromid und 3-Brom-benzoesäure-methylester in Äther (GOMBERG, BAILAR, *Am. Soc.* **51**, 2237). — F: 304°.

[4-Brom-phenyl]-bis-diphenylyl-carbinol, 4''-Brom-4.4'-diphenyl-triphenylcarbinol $C_{31}H_{23}OBr = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_4Br) \cdot OH$. *B.* Aus Diphenylylmagnesiumbromid und 4-Brom-benzoesäure-methylester in Äther (GOMBERG, BAILAR, *Am. Soc.* **51**, 2237). — F: 248—250°.

4. Oxy-Verbindungen $C_{32}H_{26}O$.

1. ***Oxy-pentaphenyl-äthan, Pentaphenyl-äthylalkohol, Diphenyl-tritylcarbinol*** $C_{32}H_{26}O = (C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ (E I 367). *B.* Bei der Einw. von Wasser auf Pentaphenylchloräthan (SCHLENK, MARK, *B.* **55**, 2296, 2298). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Benzophenon mit Tritylmagnesiumchlorid oder -bromid in Äther + Benzol (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3155).

2. ***2-Oxy-1.3-dibenzhydryl-benzol, 2.6-Dibenzhydryl-phenol*** $C_{32}H_{26}O$, Formel I [1]). *B.* Neben 4-Oxy-triphenylmethan beim Erhitzen von Phenol mit Diphenylchlormethan auf 110°, zweckmäßig in Gegenwart von Zinkchlorid (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 799). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phenylbenzhydryläther auf 160° unter Durchleiten von Chlorwasserstoff oder unter Zusatz von Zinkchlorid (VAN A., *R.* **46**, 803). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 128—129°. Bei der Einw. von Brom in Eisessig entstehen keine definierten Produkte (VAN A., *R.* **46**, 801). Liefert beim Erhitzen mit Diphenylchlormethan 2.4.6-Tribenzhydryl-phenol (VAN A., *R.* **46**, 800).

I. $CH(C_6H_5)_2$; ·OH; ·$CH(C_6H_5)_2$ II. $CH(C_6H_5)_2$; ·OH; O_2N·; ·$CH(C_6H_5)_2$ III. $CH(C_6H_5)_2$; ·$CH(C_6H_5)_2$; OH

4-Nitro-2.6-dibenzhydryl-phenol $C_{32}H_{25}O_3N$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-phenol mit 2 Mol Benzhydrylbromid auf 80—90° (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2251). — Blättchen (aus Benzol). F: 256°. Leicht löslich in siedendem Benzol und Alkohol, schwer in Petroläther. Löslich in alkoh. Laugen mit gelber Farbe.

3. ***4-Oxy-1.3-dibenzhydryl-benzol. 2.4-Dibenzhydryl-phenol*** $C_{32}H_{26}O$, Formel III. *B.* Beim Erwärmen von Phenol oder besser von 4-Benzhydryl-phenol mit Diphenylbrommethan auf dem Wasserbad (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2247, 2248). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

4. ***α-Oxy-2-benzhydryl-triphenylmethan, 2-Benzhydryl-triphenylcarbinol, Diphenyl-[2-benzhydryl-phenyl]-carbinol*** $C_{32}H_{26}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. Diese Konstitution kommt der von HALLER, GUYOT (*C. r.* **139**, 12; *Bl.* [3] **31**, 984) als Methyläther des Diphenyl-[2-benzhydryl-phenyl]-carbinols (H **6**, 737) angesehenen Verbindung zu (BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* **1927**, 504; WITTIG, LEO, *B.* **64** [1931], 2397 Anm. 9). — *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Triphenylmethan-carbonsäure-(2)-methylester oder -äthylester (B., C., N., *Soc.* **1927**, 507). — F: 118° (B., C., N.).

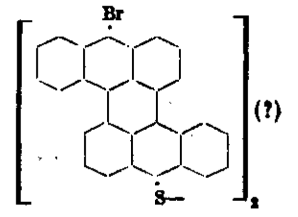
5. **4-Oxy-1-methyl-3.5-dibenzhydryl-benzol, 2.6-Dibenzhydryl-p-kresol** $C_{33}H_{28}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von p-Kresol oder 2-Benzhydryl-p-kresol mit Diphenylbrommethan auf 150° (BUSCH, KNOLL, *B.* **60**, 2250), beim Erwärmen von p-Kresol-natrium mit Diphenylbrommethan für sich oder in Äther (B., K., *B.* **60**, 2251) und beim Erwärmen von p-Kresol mit Benzhydrol in Eisessig-Schwefelsäure (SCHORIGIN, *B.* **61**, 2518). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 190° (B., K.), 189—190° (SCH.). Löslich in Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Gasolin (B., K.). — Kuppelt nicht mit Diazoverbindungen (B., K.).

CH_3; $(C_6H_5)_2CH$·; ·$CH(C_6H_5)_2$; OH

24. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O$.

1. 3-Oxy-1.2; 7.8-dibenzo-perylen $C_{28}H_{14}O = C_{28}H_{13} \cdot OH$.

Bis-[9-brom-1.2;7.8-dibenzo-perylenyl-(3)]-disulfid (?), ms-Dibromdiheptacyclendisulfid $C_{56}H_{26}Br_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3 Tln. 9.10-Dibromanthracen mit 1 Tl. krystallisiertem Natriumdisulfid in Isoamylalkohol auf 200° im Autoklaven (COOKE, HEILBRON, WALKER, *Soc.* **127**, 2254). — Gelb, amorph. Unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Beständig gegen Reduktionsmittel und gegen siedende alkoholische Kalilauge.



2. Oxy-Verbindungen $C_{31}H_{22}O$.

1. ***Tri-α-naphthyl-carbinol*** $C_{31}H_{22}O = (C_{10}H_7)_3C \cdot OH$ (H 737; E I 368). Die von SCHMIDLIN, MASSINI (*B.* **42** [1909], 2397; vgl. a. SCHM., BERGMAN, *B.* **45** [1912], 2303) und von TSCHITSCHIBABIN (Ж. **43**, 1031; *J. pr.* [2] **84**, 769) als Tri-α-naphthyl-carbinol beschrie-

[1]) Die vom Original abweichende Formulierung dieser Verbindung ergibt sich aus der Verschiedenheit von 2.4-Dibenzhydryl-phenol, dessen Konstitution durch die Bildung aus 4-Benzhydryl-phenol bewiesen ist (BEILSTEIN-Redaktion)

benen Verbindungen sind nicht identisch; ihre Konstitution ist zweifelhaft; das nach den Angaben von TSCHITSCHIBABIN aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Di-α-naphthylketon erhaltene Präparat enthält wahrscheinlich kein oder nur sehr wenig Tri-α-naphthyl-carbinol (BLICKE, *Am. Soc.* **49**, 2844).

2. ***Di-[naphthyl-(1)]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-methan*** $C_{31}H_{22}O = (C_{10}H_7)_2CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$

Di-[naphthyl-(1)]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-chlormethan $C_{31}H_{21}OCl = (C_{10}H_7)_2CCl \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (E I 368). Konnte nach den Angaben von LAMMER (*M.* **35**, 186) nicht erhalten werden (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2403).

3. 10-Oxy-9.9.10-triphenyl-dihydroanthracen, 9.10.10-Triphenyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{32}H_{24}O = C_6H_4{<}{C(C_6H_5)_2 \atop C(C_6H_5)(OH)}{>}C_6H_4$ (H 738; E I 368).

Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol 9.9.10-Triphenyl-dihydroanthracen (BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* **1927**, 511). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende Benzol-Lösung entsteht 10-Chlor-9.9.10-triphenyl-dihydroanthracen.

4. Oxy-Verbindungen $C_{33}H_{26}O$.

1. ***9-Oxy-9-phenyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 9-Phenyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{33}H_{26}O = (C_6H_5)_2CH \cdot HC{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Aus 10-Benzhydryl-anthron-(9) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* **1929**, 1757). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 222°. — Geht beim Behandeln mit Säuren in eine fluorescierende, schwer krystallisierbare Verbindung über (B., G., *Soc.* **1929**, 1754).

1.5-Dichlor-9-oxy-9-phenyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9-phenyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{33}H_{24}OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 3 Mol Phenylmagnesiumhalogenid auf 1.5-Dichlor-10-benzhydryl-anthron-(9) in Äther (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* **1929**, 22). — Scheidet sich aus Methyläthylketon sowie bei rascher Krystallisation aus Toluol in Krystallen vom Schmelzpunkt 259° aus; nach 4-stdg. Kochen mit Xylol erhält man Krystalle vom Schmelzpunkt 271°. — Geht beim Erwärmen mit Eisessig und etwas Salzsäure in 1.5-Dichlor-9-phenyl-anthracen über.

C_6H_5 Cl C(OH) CH Cl $CH(C_6H_5)_2$

2. ***10-Oxy-9.9-diphenyl-10-benzyl-dihydro-anthracen, 10.10-Diphenyl-9-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{33}H_{26}O = (C_6H_5)_2C{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von 1,5—2 Mol Benzylmagnesiumchlorid auf 10.10-Diphenyl-anthron-(9) in Äther (BARNETT, COOK, *Soc.* **1928**, 571). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 228—230°. — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig unter Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure 9.9-Diphenyl-10-benzyliden-dihydroanthracen.

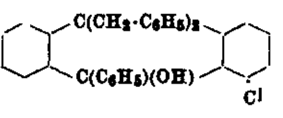
5. Oxy-Verbindungen $C_{34}H_{28}O$.

1. ***9-Oxy-9-benzyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 9-Benzyl-10-benzhydryl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{34}H_{28}O = (C_6H_5)_2CH \cdot HC{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von 10-Benzhydryl-anthron-(9) mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* **1929**, 1757). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 181°. — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig und etwas Salzsäure auf dem Wasserbad 9-Benzyl-10-benzhydryl-anthracen.

1.5-Dichlor-9-oxy-9-benzyl-10-benzhydryl-dihydroanthracen, 1.5-Dichlor-9-benzyl-10-benzhydryl-9.10-dihydroanthranol-(9) $C_{34}H_{26}OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 3 Mol Benzylmagnesiumchlorid auf 1.5-Dichlor-10-benzhydryl-anthron-(9) (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* **1929**, 22). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 206°. Schwer löslich in Äther. — Wird beim Erhitzen mit Eisessig und etwas Salzsäure auf dem Wasserbad in 1.5-Dichlor-10-benzyl-anthracen und Benzhydrol gespalten.

$C_6H_5 \cdot CH_2$ Cl C(OH) CH Cl $CH(C_6H_5)_2$

2. ***10-Oxy-10-phenyl-9.9-dibenzyl-dihydro-anthracen, 9-Phenyl-10.10-dibenzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{34}H_{28}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot C_6H_5)_2}{C(C_6H_5)(OH)}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von 1,5—2 Mol Phenylmagnesiumhalogenid auf 10.10-Dibenzyl-anthron-(9) in Äther (BARNETT, COOK, *Soc.* **1928**, 571). — Krystalle mit 1 C_3H_6O (aus Aceton). F: 189°.



4-Chlor-10-oxy-10-phenyl-9.9-dibenzyl-dihydro-anthracen, 1-Chlor-9-phenyl-10.10-dibenzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) $C_{34}H_{27}OCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 1-Chlor-10.10-dibenzyl-anthron-(9) in Äther (BARNETT, COOK, *Soc.* **1928**, 572). — Krystalle (aus Aceton). F: 260°.

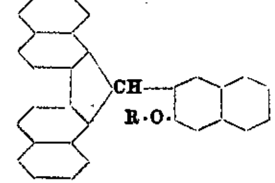
6. Oxy-Verbindungen $C_{35}H_{30}O$.

1. ***10-Oxy-9.9.10-tribenzyl-dihydroanthracen, 9.10.10-Tribenzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)*** $C_{35}H_{30}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot C_6H_5)_2}{C(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von 1,5—2 Mol Benzylmagnesiumchlorid auf 10.10-Dibenzyl-anthron-(9) (BARNETT, COOK, *Soc.* **1928**, 571). — Hygroskopische Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 140°. — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig und etwas konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 9.10-Dibenzyl-anthracen.

2. ***1.1.2.3.3-Pentaphenyl-cyclopentanol-(2)*** $C_{35}H_{30}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot C(C_6H_5)_2}{H_2C\cdot C(C_6H_5)_2}>C(C_6H_5)\cdot OH$. Das Mol.-Gew. ist in Benzol kryoskopisch bestimmt. — *B.* Neben überwiegenden Mengen des entsprechenden Benzoats (Syst. Nr. 900) bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1.4-Dinatrium-1.1.4.4-tetraphenyl-butan in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 28). — Krystalle (aus Ligroin). F: 179°.

25. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O$.

1. **9-[3-Oxy-naphthyl-(2)]-1.2; 7.8-dibenzo-fluoren** $C_{31}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel (R = H).



9-[3-Methoxy-naphthyl-(2)]-1.2; 7.8-dibenzo-fluoren $C_{32}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Aus Di-[naphthyl-(1)]-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-carbinol durch Kochen mit Eisessig oder durch Einw. von Acetylchlorid in kaltem Chloroform (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2403). — Krystalle. F: 241° bis 242°. Löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Gibt mit konz. Schwefelsäure keine Färbung.

2. **Phenyl-difluorenyl-(9)-carbinol** $C_{33}H_{24}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}$. *B.* Neben 9-Benzoyl-fluoren bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Fluorenyl-(9)-lithium (Syst. Nr. 2357) (SCHLENK, BERGMANN, *B.* **62**, 748). — Prismen (aus Methyläthylketon). F: 290°.

26. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-44}O$.

1. **1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentadien-(1.3)-ol-(5)** $C_{35}H_{26}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C:C(C_6H_5)}{C_6H_5\cdot C:C(C_6H_5)}>C(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3)-on-(5) mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (ZIEGLER, SCHNELL, *A.* **445**, 277). — Krystalle (aus Eisessig oder Benzin). F: 175—176°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauvioletter Farbe; die Lösung in Eisessig gibt mit konz. Schwefelsäure einen amorphen Niederschlag (Z., SCH., *A.* **445**, 269).

2. **1.2.3.4-Tetraphenyl-5-benzyl-cyclopentadien-(1.3)-ol-(5)** $C_{36}H_{28}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C:C(C_6H_5)}{C_6H_5\cdot C:C(C_6H_5)}>C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3)-on-(5) und Benzylmagnesiumchlorid in Äther + Benzol (LÖWENBEIN, ULICH, *B.* **58**, 2666). —

Gelbliche Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 155—156°. Schwer löslich in Ligroin und Petroläther, leichter in Benzol-Kohlenwasserstoffen und Eisessig. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung in Eisessig entsteht 1.2.3.4.ω-Pentaphenyl-fulven (E II 5, 716).

27. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-46}O$.

1. Tris-diphenylyl-carbinol, 4.4'.4''-Triphenyl-triphenylcarbinol $C_{37}H_{28}O = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$ (H 738; E I 369). Zur Farbreaktion mit Schwefelsäure in Eisessig vgl. ZIEGLER, BOYE, *A.* 458, 234

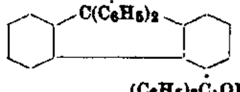
2. Oxy-Verbindungen $C_{38}H_{30}O$.

1. ***4-[α-Oxy-benzhydryl]-tetraphenylmethan, 4'-Triphenylmethyl-triphenylcarbinol, 4-Trityl-triphenylcarbinol*** $C_{38}H_{30}O = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ (H 738). *B.* Durch Einw. von Wasserstoff auf N.N-Diphenyl-O-[4-trityl-triphenylmethyl]-hydroxylamin bei Gegenwart von Palladiumschwarz in Äther (WIELAND, ROTH, *B.* 53, 221).

2. ***2-Benzhydryl-2'-[α-oxy-benzhydryl]-diphenyl*** $C_{38}H_{30}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von 2'-Benzhydryl-diphenyl-carbonsäure-(2)-methylester mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther (SSERGEJEW, Ж. 61, 1445; *C.* 1930 II, 391). — Tafeln (aus Alkohol + Tetrachlorkohlenstoff oder Alkohol + Dimethylanilin). F: 242—243°. Löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Methanol, Alkohol und Aceton. — Wird durch Jodwasserstoffsäure in Eisessig zu 2.2'-Dibenzhydryl-diphenyl reduziert. Geht bei der Einw. von Bromwasserstoff oder Acetylchlorid in 9.9-Diphenyl-4-benzhydryl-fluoren (E II 5, 719) über. — Wird durch konz. Schwefelsäure in der Kälte braunrot gefärbt, beim Erwärmen mit gelber Farbe gelöst.

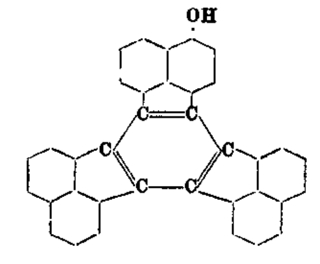
28. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-48}O$.

9.9-Diphenyl-4-[α-oxy-benzhydryl]-fluoren $C_{38}H_{28}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 9.9-Diphenyl-fluoren-carbonsäure-(4)-methylester oder auf 9.9-Diphenyl-4-benzoyl-fluoren (SSERGEJEW, Ж. 61, 1443; *C.* 1930 II, 391). Bei der Einw. von verd. Alkohol auf 2.2'-Bis-[α-brom-benzhydryl]-diphenyl (Ss., Ж. 61, 1448). Beim Auflösen von 9.9-Diphenyl-4-[α-brom-benzhydryl]-diphenyl in Pyridin und Eingießen der Lösung in Wasser (Ss., Ж. 61, 1444). — Krystalle (aus Benzol). F: 256°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester. — Gibt mit Bromwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff + Eisessig 9.9-Diphenyl-4-[α-brom-benzhydryl]-fluoren. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig erhält man 9.9-Diphenyl-4-benzhydryl-fluoren. — Wird durch konz. Schwefelsäure grün gefärbt; beim Aufbewahren oder Erwärmen erhält man eine rote Lösung.



29. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-54}O$.

1. Oxy-dekacyclen $C_{36}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Oxy-dekacyclen-disulfonsäure (Syst. Nr. 1558) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (DZIEWONSKI, POCHWALSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] 1925, 175; *C.* 1926 I, 656). — Mikrokrystallinisch (aus Cumol, Nitrobenzol oder Chinolin). F: 367°. Ziemlich schwer löslich in Cumol, Nitrobenzol und Chinolin, fast unlöslich in Wasser und Alkalien.



2. 2-Oxy-1.3.5-tribenzhydryl-benzol, 2.4.6-Tribenzhydryl-phenol $C_{45}H_{36}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Phenol, 4-Benzhydryl-phenol oder 2.6-Dibenzhydryl-phenol (S. 738) mit Diphenylchlormethan auf 180° (VAN ALPHEN, *R.* 46, 800). Beim Erwärmen von Phenol mit Benzhydrol in Eisessig-Schwefelsäure (SCHORIGIN, *B.* 61, 2519). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phenylbenz-

CH(C6H5)2
·OH
(C6H5)2CH· ·CH(C6H5)2

hydryläther auf 160° unter Durchleiten von Chlorwasserstoff oder unter Zusatz von Zinkchlorid (VAN A., *R.* **46**, 803). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Eisessig). F: 168° (VAN A.), 166° (SCH.).

3-Chlor-2.4.6-tribenzhydryl-phenol $C_{45}H_{35}OCl = [(C_6H_5)_2CH]_3C_6HCl\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 3-Chlor-phenol mit 3 Mol Diphenylchlormethan auf 180° (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 802). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 88—90°. Löst sich in methylalkoholischer Kalilauge.

30. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-58}O$.

Oxy-Verbindungen $C_{46}H_{34}O$.

1. ***Phenyl-α-naphthyl-[4-(diphenyl-α-naphthyl-methyl)-phenyl]-carbinol*** $C_{46}H_{34}O = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(C_{10}H_7)\cdot OH$.

Peroxyd des Phenyl-α-naphthyl-{4-[phenyl-(4-brom-phenyl)-α-naphthyl-methyl]-phenyl}-methyls $C_{92}H_{64}O_2Br_2 = [C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)(C_6H_4Br)\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(C_{10}H_7)\cdot O-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf eine Lösung von Phenyl-α-naphthyl-{4-[phenyl-(4-brom-phenyl)-α-naphthyl-methyl]-phenyl}-methyl (E II 5, 727) in absol. Äther (GOMBERG, BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1776). — Gelblich, amorph (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther umgelöst). Zersetzt sich bei ca. 120°. Löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Alkohol, Aceton und Essigester.

2. ***Diphenyl-[4-(diphenyl-α-naphthyl-methyl)-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{46}H_{34}O = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_{10}H_6\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$.

Peroxyd des Diphenyl-⟨4-{diphenyl-[4-brom-naphthyl-(1)]-methyl}-naphthyl-(1)⟩-methyls $C_{92}H_{64}O_2Br_2 = [C_{10}H_6Br\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_{10}H_6\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf eine Lösung von Diphenyl-⟨4-{diphenyl-[4-brom-naphthyl-(1)]-methyl}-naphthyl-(1)⟩-methyl (E II 5, 727) in Äther (GOMBERG, BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1777). — Cremefarben, amorph (aus Äther + Petroläther umgelöst). Färbt sich bei ca. 135° schwarz und schmilzt bei weiterem Erhitzen unter Zersetzung. Wird durch konz. Schwefelsäure tief grün gefärbt.

31. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-60}O$.

4-Oxy-1.3-bis-triphenylmethyl-naphthalin, 2.4-Ditrityl-naphthol-(1) $C_{48}H_{36}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Trityl-naphthol-(1) bei der Einw. von Triphenylcarbinol auf α-Naphthol in Gegenwart von Schwefelsäure in warmem Eisessig (HARDY, *Soc.* **1929**, 1006). — Krystallpulver (aus wäßr. Aceton). F: 235—236°. Unlöslich in Alkohol.

[Formel: Naphthalin mit $C(C_6H_5)_3$ in 2- und 4-Stellung, OH in 1-Stellung]

[OSTERTAG]

B. Dioxy-Verbindungen.

1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_5H_{10}O_2$.

1. ***Cyclopentandiol-(1.2)*** $C_5H_{10}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(OH) \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot OH$.

a) ***Niedrigerschmelzendes Cyclopentandiol-(1.2), Cyclopentan-cis-diol-(1.2)*** $C_5H_{10}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(OH) \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot OH$ (E I 369). Zur Konfiguration vgl. VAN LOON, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 214; *C.* **1920** I, 331; DERX, *R.* **41**, 317; VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 238; W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl. [Leipzig 1940/41], 1. Bd., S. 75, 405; 2. Bd., S. 509, 514. — *B.* Zur Bildung durch Oxydation von Cyclopenten mit Permanganat vgl. V., Mitarb., *A.* **467**, 221; vgl. a. BÖESEKEN, *R.* **47**, 685. — Eisartige, an feuchter Luft sehr leicht zerfließende Masse. F: 29—30° (VAN L.), 30° (B.; V., Mitarb., *A.* **467**, 222). $Kp_{1,5}$: 79°; Kp_{16}: 105,5—106,0° (V., Mitarb.); Kp_{20}: 123,5° (B.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 695,2 kcal/Mol (V., Mitarb., *A.* **467**, 222, 234).

Erhöht die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Borsäure-Lösungen (VAN LOON, HERMANS, *Z. anorg. Ch.* **142**, 88, 105); Betrag der Erhöhung bei 25°: BÖESEKEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 190; *C.* **1926** I, 26. Erhöht die Löslichkeit von Arsen(III)-oxyd und Arsonoessigsäure in Eisessig bei 25° sehr stark (ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126). — Liefert mit überschüssigem Aceton in Gegenwart von Chlorwasserstoff 1.2-Isopropylidendioxy-cyclopentan (DERX, *R.* **41**, 331); Gleichgewicht dieser Reaktion bei 18°: BÖESEKEN, HERMANS, *R.* **42**, 1109.

Das Bis-[4-nitro-benzoat] schmilzt bei 117—118°, das Bis-phenylurethan bei 205° (VAN LOON, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 214; *C.* **1920** I, 331).

Cyclopentan-cis-diol-(1.2)-borsäure $C_5H_{11}O_4B$ (?) = $\left[H_2C\langle{CH_2\cdot CH\cdot O \atop CH_2\cdot CH\cdot O}\rangle B(OH)_2\right]H$ (?). *B.* Das Dikaliumsalz entsteht durch Einw. von Kalilauge auf Cyclopentan-cis-diol-(1.2) und Borsäure in wäßr. Lösung (HERMANS, *Z. anorg. Ch.* **142**, 93, 105). — Dikaliumsalz $K_2C_5H_9O_4B + 5H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. Gibt beim Erhitzen unter 3 mm Druck auf 100° 4 Mol H_2O ab, das fünfte Mol erst bei längerem Erhitzen auf 135° unter 3 mm Druck. Bei der Titration der wäßr. Lösung mit verd. Salzsäure in Gegenwart von Methylorange ist nur ein Kaliumatom bestimmbar.

Cyclopentan-cis-diol-(1.2)-diacetat $C_9H_{14}O_4 = C_5H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Flüssigkeit. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1114,7 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb. bei KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* **2** [1929], 381).

b) ***Höherschmelzendes Cyclopentandiol-(1.2), Cyclopentan-trans-diol-(1.2)*** $C_5H_{10}O_2 = {H_2C\cdot CH(OH) \atop H_2C\text{——}CH_2}\rangle CH\cdot OH$ (H 739; E I 369). Zur Konfiguration vgl. die bei der cis-Form aufgeführte Literatur sowie GODCHOT, MOUSSERON, RICHAUD, *C. r.* **199** [1934], 1233. — *B.* Beim Kochen von Cyclopentenoxyd (Syst. Nr. 2363) mit 0,01 n-Schwefelsäure (VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 222). — Sehr hygroskopisch (V., Mitarb.). F: 54,5—55° (VAN LOON, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 214; *C.* **1920** I, 331). E: 53,7°; $Kp_{1,5}$: 101° (V., Mitarb.); $Kp_{21,5}$: 136° (VAN L.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 693,3 kcal/Mol (V., Mitarb., *A.* **467**, 222, 234). — Vermindert in geringem Maße die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Borsäure-Lösungen (VAN L., *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 215; *C.* **1920** I, 331). Erhöht in geringem Maße die Löslichkeit von Arsen(III)-oxyd und Arsonoessigsäure in Eisessig bei 25° (ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126); Gleichgewicht der Reaktion mit Arsonoessigsäure in Eisessig bei 25°: E., *J. pr.* [2] **122**, 132. — Das Bis-[4-nitro-benzoat] schmilzt bei 145°, das Bis-phenylurethan bei 221° (VAN L.).

Cyclopentan-trans-diol-(1.2)-diacetat $C_9H_{14}O_4 = C_5H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 739). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1114,1 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb. bei KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* **2** [1929], 381).

2. ***1-Oxymethyl-cyclobutanol-(1)*** $C_5H_{10}O_2 = {H_2C\text{—}C(OH)\cdot CH_2\cdot OH \atop H_2C\text{—}CH_2}$ Diese Konstitution kommt der Dioxy-Verbindung $C_5H_{10}O_2$ von GUSTAVSON (*J. pr.* [2] **54**, 100) (H 739; E I 370) zu (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **55**, 2719). — *B.* Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten aus Methylencyclobutan-dibromid (E II 5, 5) beim Erwärmen mit Bleioxyd und Wasser auf dem Wasserbad oder beim längeren Aufbewahren bei Zimmertemperatur (D., D., *B.* **55**, 2732).

3. ***1.2-Dioxy-1-cyclopropyl-äthan, Cyclopropyläthylenglykol*** $C_5H_{10}O_2 = {H_2C \atop H_2C}\rangle CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Vinylcyclopropan mit 2%iger Permanganat-Lösung bei 0—5° (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **55**, 2723). — Kp_{760}: 213—215°. D_4^0: 1,0823; D_4^{20}: 1,0677. n_D^{20}: 1,4637.

4. ***Dioxy-Verbindung*** $C_5H_{10}O_2 = C_5H_8(OH)_2$ ***aus Cellulose.*** Über eine Dioxy-Verbindung $C_5H_{10}O_2$, die bei der thermischen Zersetzung von Cellulose in Gegenwart von Nickel(II)-hydroxyd erhalten wurde, vgl. FIERZ-DAVID, HANNIG, *Helv.* **8**, 923.

2. Dioxy-Verbindungen $C_6H_{12}O_2$.

1. ***Cyclohexandiol-(1.2), Hexahydrobrenzcatechin, Brenzcatechit*** $C_6H_{12}O_2 = H_2C\langle{CH_2\cdot CH(OH) \atop CH_2\text{——}CH_2}\rangle CH\cdot OH$.

a) ***Niedrigerschmelzendes Cyclohexandiol-(1.2), Cyclohexan-cis-diol-(1.2)*** $C_6H_{12}O_2 = H_2C\langle{CH_2\cdot CH(OH) \atop CH_2\text{——}CH_2}\rangle CH\cdot OH$ (H 740; dort als „trans"-Cyclohexandiol-(1.2) bezeichnet). Zur Konfiguration vgl. VAN LOON, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 216; *C.* **1920** I, 332;

Böeseken, van Giffen, *R.* **39**, 184; Böe., Derx, *R.* **40**, 520; D., *R.* **41**, 318; Kuhn, Ebel, *B.* **58**, 922; Verkade, Mitarb., *A.* **467**, 239; W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl. [Leipzig 1940/41], 1. Bd., S. 75, 405; 2. Bd., S. 509, 514. — *B.* Bei der Oxydation von Cyclohexen mit Natriumchlorat in Gegenwart von Osmiumtetroxyd (Böeseken, van Giffen, *R.* **39**, 184). Zur Bildung durch Oxydation von Cyclohexen mit Permanganat vgl. Vogt, *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 80; *C.* **1926** I, 2341; Böe., *R.* **47**, 687; Ve., Mitarb., *A.* **467**, 230. Neben der trans-Form durch Überleiten von Brenzcatechin-Dampf und Wasserstoff über Nickel bei 130° (Sabatier, Mailhe, *C. r.* **146** [1908], 1195; *A. ch.* [8] **16** [1909], 91; Leroux, *C. r.* **148** [1909], 933; *A. ch.* [8] **21** [1910], 541) sowie bei der Hydrierung von Brenzcatechin in Gegenwart von Nickel in Alkohol bei 120° und 30 Atm. Druck oder in Wasser bei 145° und 40 Atm. Druck (Senderens, Aboulenc, *C. r.* **173**, 1367) oder in Gegenwart von Platin in essigsaurer Lösung (Böe., van G., *R.* **39**, 184). — Zur Gewinnung aus dem käuflichen Gemisch der beiden Formen behandelt man mit Chlorwasserstoff enthaltendem Aceton, trennt die gebildete Acetonverbindung der cis-Form ab und spaltet sie durch Erwärmen mit Alkohol und etwas konz. Salzsäure (v. Auwers, Dersch, *J. pr.* [2] **124**, 235; vgl. Derx, *R.* **41**, 330).

Krystalle (aus Toluol). Existiert in 3 enantiotropen Modifikationen; die Umwandlungspunkte liegen bei 75,2° und 78,1° (Derx, *R.* **41**, 318). F: 99° (Böeseken, van Giffen, *R.* **39**, 184), 98,4—99,2° (Böe., *R.* **47**, 687; Verkade, Mitarb., *A.* **467**, 230). Kp_{14}: 118° (v. Auwers, Dersch, *J. pr.* [2] **124**, 235). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 840,4 kcal/Mol (Ve., Mitarb., *A.* **467**, 230, 236). Zwei Präparate zeigten $D_4^{101,1}$: 1,0318; $n_\alpha^{101,1}$: 1,4550; $n_{He}^{101,1}$: 1,4573; $n_\beta^{101,1}$: 1,4629 und $D_4^{101,3}$: 1,0297; $n_\alpha^{101,3}$: 1,4548; $n_{He}^{101,3}$: 1,4570; $n_\beta^{101,3}$: 1,4625 (v. Au., Dersch, *J. pr.* [2] **124**, 238). Dichte und Refraktionsdispersion einer Lösung in Chinolin bei 19,9°: v. Au., Dersch.

Über Oxydation durch Sauerstoff in Gegenwart von Na_2SO_3 als Induktor vgl. Jorissen, Belinfante, *R.* **48**, 721. Vermindert die elektrische Leitfähigkeit von Borsäure in Wasser bei 25° etwas weniger als Cyclohexan-trans-diol-(1.2) (Böeseken, van Giffen, *R.* **39**, 185; Böe., *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 194; *C.* **1926** I, 26). Liefert mit wäßr. Borsäure-Lösung und gesättigter Kalilauge das Kaliumsalz einer Cyclohexan-cis-diol-(1.2)-borsäure der Konstitution $C_6H_{10}<^{O}_{O}>B\cdot OH$; mit sehr viel konz. Kalilauge entsteht ein Salz $K_2C_6H_{11}O_4B$, vielleicht das Kaliumsalz einer Cyclohexan-cis-diol-(1.2)-borsäure der Konstitution $\left[C_6H_{10}<^{O}_{O}>B(OH)_2\right]H$ (Hermans, *Z. anorg. Ch.* **142**, 104; vgl. Böeseken, van Giffen, *R.* **39**, 186). Erhöht die Löslichkeit von Arsen(III)-oxyd und Arsonoessigsäure in Eisessig bei 25° sehr stark (Englund, *J. pr.* [2] **122**, 126; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 281; *C.* **1929** I, 643); Gleichgewicht der Reaktion mit Arsonoessigsäure in Eisessig bei 25°: E., *J. pr.* [2] **122**, 133. Beim Behandeln mit Aceton in Gegenwart von trocknem Chlorwasserstoff entsteht 1.2-Isopropylendioxy-cyclohexan (Syst. Nr. 2669) (Böe, Derx, *R.* **40**, 519; Derx, *R.* **41**, 330); Gleichgewicht dieser Reaktion bei 18°: Böe., van Loon, Hermans, *Versl. Akad. Amsterdam* **30**, 219; *C.* **1922** I, 1331; Böe., He., *R.* **42**, 1108; He., *Ph. Ch.* **113**, 347, 377.

Salze von Cyclohexan-cis-diol-(1.2)-borsäuren. Bildung und Konstitution s. o. — $KC_6H_{10}O_3B + aq$. Krystalle. Nimmt an der Luft an Gewicht zu (Hermans, *Z. anorg. Ch.* **142**, 104). — $K_2C_6H_{11}O_4B + aq$ (He.).

Cyclohexan-cis-diol-(1.2)-diacetat $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Cyclohexan-cis-diol-(1.2) mit Acetylchlorid (v. Auwers, Dersch, *J. pr.* [2] **124**, 235). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{15}: 120° (v. Au., D.). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1261,6 kcal/Mol (Verkade, Mitarb. bei Kharasch, *Bur. Stand. J. Res.* **2** [1929], 381). Zwei Präparate zeigten $D_4^{20,5}$: 1,0893; $n_\alpha^{20,5}$: 1,4474; $n_{He}^{20,5}$: 1,4497; $n_\beta^{20,5}$: 1,4553 und $D_4^{21,5}$: 1,0897; $n_D^{21,5}$: 1,4471; $n_{He}^{21,5}$: 1,4494; $n_\beta^{21,5}$: 1,4550 (v. Au., D., *J. pr.* [2] **124**, 238).

b) ***Höherschmelzendes Cyclohexandiol-(1.2), Cyclohexan-trans-diol-(1.2)***
$C_6H_{12}O_2 = H_2C<^{CH_2\cdot CH(OH)}_{CH_2 — CH_2}>CH\cdot OH$ (H 740 als „cis"-Cyclohexandiol-(1.2) bezeichnet).

α) ***Inaktive Form*** (H 740). Zur Konfiguration vgl. die bei der cis-Form aufgeführte Literatur sowie Derx, *R.* **41**, 321, 333; Bedos, *C. r.* **183**, 751. — *B.* Entsteht in Form seiner Acetate bei mehrtägiger Einw. von Acetpersäure auf Cyclohexen (Böeseken, Elsen, *R.* **48**, 369). Das Monoacetat entsteht beim Erhitzen von trans-2-Chlor-cyclohexanol-(1) mit Silberacetat in Eisessig (Godchot, *C. r.* **176**, 449). Cyclohexan-trans-diol-(1.2) bildet sich neben der cis-Form durch Überleiten von Brenzcatechin-Dampf und Wasserstoff über Nickel bei 130° (Sabatier, Mailhe, *C. r.* **146** [1908], 1195; *A. ch.* [8] **16** [1909], 91; Leroux, *C. r.* **148** [1909], 933; *A. ch.* [8] **21** [1910], 541) sowie bei der Hydrierung von Brenzcatechin in Gegenwart von Nickel in Alkohol bei 120° und 30 Atm. Druck oder in Wasser bei 145°

und 40 Atm. Druck (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **173**, 1367) oder in Gegenwart von Platin in essigsaurer Lösung (BÖE., VAN GIFFEN, *R.* **39**, 184). Aus Cyclohexenoxyd durch Einw. von 0,02 n-Salzsäure (VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 231). Zur Bildung aus Cyclohexenoxyd und Wasser im Rohr nach BRUNEL vgl. NAMETKIN, Ж. **55**, 60; *C.* **1925** I, 222. Beim Erhitzen von 3.9-Dioxy-2-oxo-hexahydrocumaran-[β-propionsäure]-(3) mit Natronlauge auf ca. 200° im Wasserstoff-Strom (KENDALL, OSTERBERG, *Am. Soc.* **49**, 2058). — Zur Gewinnung aus dem käuflichen Gemisch der beiden Formen behandelt man mit Aceton, das Chlorwasserstoff gelöst enthält, und trennt die Acetonverbindung der cis-Form ab (v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 235; vgl. DERX, *R.* **41**, 330).

Krystalle (aus Benzol, Toluol oder Äther). F: 103,6—104,4° (VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 231), 104° (GODCHOT, *C. r.* **179**, 449; KENDALL, OSTERBERG, *Am. Soc.* **49**, 2058; v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 235). Kp_{14}: 120° (v. AU., D.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 841,4 kcal/Mol (VE., Mitarb., *A.* **467**, 231, 237). Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Chinolin: v. AU., D., *J. pr.* [2] **124**, 238. — Läßt sich über das Strychninsalz des Dischwefelsäureesters in die beiden optisch aktiven Formen spalten (DERX, *R.* **41**, 333). Über Oxydation durch Sauerstoff in Gegenwart von Na_2SO_3 als Induktor vgl. JORISSEN, BELINFANTE, *R.* **48**, 721. Vermindert die elektrische Leitfähigkeit von Borsäure in Wasser bei 25° etwas mehr als Cyclohexan-trans-diol-(1.2) (BÖESEKEN, VAN GIFFEN, *R.* **39**, 185; BÖE., *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 194; *C.* **1926** I, 26). Bildet weder mit Borsäure (BÖE., VAN G., *R.* **39**, 186) noch mit Aceton eine Verbindung (BÖE., DERX, *R.* **40**, 519). Erhöht in geringem Maße die Löslichkeit von Arsen(III)-oxyd und Arsonoessigsäure in Eisessig bei 25° (ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 281; *C.* **1929** I, 643); Gleichgewicht der Reaktion mit Arsonoessigsäure in Eisessig bei 25°: E., *J. pr.* [2] **122**, 132.

Cyclohexan-trans-diol-(1.2)-monomethyläther $C_7H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CH_3$ (H 740). *B.* Aus Cyclohexenoxyd bei mehrstündiger Einw. von Methanol im Rohr bei 150° oder beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung (BEDOS, *C. r.* **183**, 752).

Cyclohexan-trans-diol-(1.2)-monoäthyläther $C_8H_{16}O_2 = HO \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot C_2H_5$ (vgl. H 740). *B.* Durch Behandlung von trans-2-Chlor-cyclohexanol-(1) mit Natrium und Alkohol (KÖTZ, BUSCH, *J. pr.* [2] **119**, 36; vgl. a. K., HOFFMANN, *J. pr.* [2] **110**, 115). Aus Cyclohexenoxyd durch Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 150° oder besser durch Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (K., H., *J. pr.* [2] **110**, 113). — Kp_{11}: 85—87° (K., H.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure unterhalb 35° 2-Äthoxy-cyclohexanon-(1) (K., H.).

Cyclohexan-trans-diol-(1.2)-monoacetat $C_8H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus trans-2-Chlor-cyclohexanol-(1) und Silberacetat in siedendem Eisessig (GODCHOT, *C. r.* **176**, 449). — Kp_{10}: 122—124°. D^{15}: 1,091. n_D^{15}: 1,4685.

Cyclohexan-trans-diol-(1.2)-diacetat $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (H 740; dort als Diacetat des „cis"-Cyclohexandiols-(1.2) bezeichnet). *B.* Beim Aufbewahren von Cyclohexan-trans-diol-(1.2) mit Acetylchlorid (v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 235). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 123° (v. AU., D.). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1263,4 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb. bei KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* **2** [1929], 381). Zwei Präparate zeigten $D_4^{20,0}$: 1,0771; $n_\alpha^{20,0}$: 1,4443; $n_{He}^{20,0}$: 1,4465; $n_\beta^{20,0}$: 1,4521 und $D_4^{20,1}$: 1,0769; $n_\alpha^{20,1}$: 1,4442; $n_{He}^{20,1}$: 1,4463; $n_\beta^{20,1}$: 1,4518 (v. AU., D.).

Dischwefelsäureester des inaktiven Cyclohexan-trans-diols-(1.2) $C_6H_{12}O_8S_2 = C_6H_{10}(O \cdot SO_3H)_2$. Läßt sich über das Strychninsalz in die beiden optisch aktiven Formen spalten (DERX, *R.* **41**, 334).

β) ***Rechtsdrehendes Cyclohexan-trans-diol-(1.2)*** $C_6H_{12}O_2 = H_2C{<}{CH_2 \cdot CH(OH) \atop CH_2 —— CH_2}{>}CH \cdot OH$. *B.* Durch Kochen des Bariumsalzes des Dischwefelsäureesters mit verd. Schwefelsäure (DERX, *R.* **41**, 336). — Krystalle. F: 110,5° (D.), 113—114° (WILSON, READ, *Soc.* **1935**, 1271). $[\alpha]_D^{20}$: +41,3° (Wasser; p = 2) (D.); $[\alpha]_D$: +46,5° (Wasser; c = 2) (W., R.).

Dischwefelsäureester des rechtsdrehenden Cyclohexan-trans-diols-(1.2) $C_6H_{12}O_8S_2 = C_6H_{10}(O \cdot SO_3H)_2$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form über das Strychninsalz (DERX, *R.* **41**, 335). — Bariumsalz $BaC_6H_{10}O_8S_2 + 1,5\,H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$: +13,2° (Wasser; p = 5,5). Sehr leicht löslich in Wasser. In trocknem Zustand wenig beständig. — Strychninsalz $C_6H_{12}O_8S_2 + 2C_{21}H_{22}O_2N_2 + 2H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$: —18,6° (Wasser; p = 0,5).

γ) ***Linksdrehendes Cyclohexan-trans-diol-(1.2)*** $C_6H_{12}O_2 = H_2C{<}{CH_2 \cdot CH(OH) \atop CH_2 —— CH_2}{>}CH \cdot OH$.

Dischwefelsäureester des linksdrehenden Cyclohexan-trans-diols-(1.2) $C_6H_{12}O_8S_2 = C_6H_{10}(O \cdot SO_3H)_2$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form über das Strychninsalz

(Derx, *R.* **41**, 335). — Bariumsalz $BaC_6H_{10}O_8S_2 + 1{,}5H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$: —10,4° (Wasser; p = 9). Sehr leicht löslich in Wasser. In trocknem Zustand wenig beständig. — Strychninsalz $C_6H_{12}O_8S_2 + 2C_{21}H_{22}O_2N_2 + 2H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$: —29,2° (Wasser; p = 0,5).

c) ***Gemisch von Cyclohexan-cis-diol-(1.2) und Cyclohexan-trans-diol-(1.2)*** $C_6H_{12}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(OH)\\CH_2—CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot OH$. Liefert beim Erhitzen mit wenig konz. Schwefelsäure auf Temperaturen oberhalb 120° geringe Mengen Cyclohexadien-(1.3) (E II **5**, 80) (Senderens, *C. r.* **177**, 1184); derselbe Kohlenwasserstoff entsteht neben Formylcyclopentan beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid (Bedos, Ruyer, *C. r.* **188**, 963).

Cyclohexandiol-(1.2)-monomethyläther, Hexahydroguajacol $C_7H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben dem Dimethyläther beim Kochen von Cyclohexandiol-(1.2) mit Methyljodid und Silberoxyd (Palfray, Sabetay, *Bl.* [4] **43**, 896). Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Guajacol durch Überleiten der Dämpfe über Nickel im Wasserstoff-Strom unter vermindertem Druck bei 180° (Marty, *C. r.* **187**, 48) oder bei Gegenwart von Platin in Eisessig (Waser, Mitarb., *Helv.* **12**, 441). — Kp_{730}: 175—180° (W., Mitarb.); Kp_{15}: 74—76° (P., S.).

Cyclohexandiol-(1.2)-dimethyläther $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{10}(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben dem Monomethyläther beim Kochen von Cyclohexandiol-(1.2) mit Methyljodid und Silberoxyd (Palfray, Sabetay, *Bl.* [4] **43**, 896). — Bewegliche Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch und brennendem Geschmack. Kp_{15}: 65—66°.

Cyclohexandiol-(1.2)-monoisoamyläther $C_{11}H_{22}O_2 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Brenzcatechinmonoisoamyläther durch Hydrierung (v. Braun, Haensel, Zobel, *A.* **462**, 290 Anm. 2). — Kp_{12}: 122°.

Cyclohexandiol-(1.2)-bis-chlormethyl-äther $C_8H_{14}O_2Cl_2 = C_6H_{10}(O\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Cyclohexandiol-(1.2) in 40%iger Formaldehyd-Lösung (Palfray, Sabetay, *Bl.* [4] **43**, 896). — Kp_{16}: 136—137° (P., Sab.). — Wird durch heißes Wasser unter Chlorwasserstoff-Abspaltung zersetzt (P., Sab.). — Liefert bei der Einw. von Natrium in Benzol Hexahydrobrenzcatechin-äthylenäther (Syst. Nr. 2669) (Sab., Sandulesco, *Bl.* [4] **43**, 905).

3.4-Dibrom-cyclohexandiol-(1.2) $C_6H_{10}O_2Br_2 = BrHC<\begin{smallmatrix}CHBr\cdot CH(OH)\\CH_2—CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot OH$.

a) Feste Form. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von festem 3.4-Dibrom-cyclohexen-(1) mit Permanganat in wäßr. Aceton in Gegenwart von Magnesiumsulfat (Farmer, Scott, *Soc.* **1929**, 176). — Prismen (aus Petroläther). F: 96—98°. — Liefert bei Einw. von Chromsäure oder neutraler Permanganat-Lösung Bernsteinsäure.

b) Flüssige Form. Einheitlichkeit fraglich. *B.* Eine flüssige Form entsteht im Gemisch mit geringen Mengen der festen Form durch Oxydation von flüssigem 3.4-Dibrom-cyclohexen-(1) in wäßr. Aceton mit Permanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat (Farmer, Scott, *Soc.* **1929**, 176). — Zersetzt sich bei der Destillation. — Liefert bei Einw. von Chromsäure oder neutraler Permanganat-Lösung Bernsteinsäure.

2. ***Cyclohexandiol-(1.3), Hexahydroresorcin, Resorcit*** $C_6H_{12}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH(OH)\cdot CH_2\\CH_2—CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot OH$.

a) ***Cyclohexan-cis-diol-(1.3)*** $C_6H_{12}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH(OH)\cdot CH_2\\CH_2—CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot OH$ (vgl. H 740). *B.* Aus dem Dibenzoat (vermutlich durch katalytische Hydrierung von Resorcin und Benzoylierung erhalten) durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge oder Barytwasser (Palfray, Rothstein, *C. r.* **189**, 189; **190** [1930], 190; R., *A. ch.* [10] **14** [1930], 479). — Krystalle (aus Aceton). F: 86° (Coops, Dienske, Aten, *R.* **57** [1938], 304, 311; vgl. a. P., R., *C. r.* **190**, 190; R., *A. ch.* [10] **14**, 480; Lindemann, Baumann, *A.* **477** [1930], 83, 94).

b) ***Cyclohexan-trans-diol-(1.3)*** $C_6H_{12}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH(OH)\cdot CH_2\\CH_2—CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot OH$. *B.* Analog der cis-Form (s. o.) (Palfray, Rothstein, *C. r.* **189**, 189; **190** [1930], 190; R., *A. ch.* [10] **14** [1930], 479). — Krystalle (aus Aceton). F: 117° (Coops, Dienske, Aten, *R.* **57** [1938], 304, 311; vgl. a. P., R., *C. r.* **190**, 190; R., *A. ch.* [10] **14**, 480; Lindemann, Baumann, *A.* **477** [1930], 83, 94).

c) ***Gemisch von Cyclohexan-cis-diol-(1.3) und Cyclohexan-trans-diol-(1.3)*** $C_6H_{12}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH(OH)\cdot CH_2\\CH_2—CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot OH$ (vgl. H 740; E I 370). *B.* Bei der Hydrierung von Resorcin bei Gegenwart von Nickel (Senderens, Aboulenc, *C. r.* **173**, 1367) oder einem Nickel-Kobalt-Kupfer-Katalysator (Lindemann, Baumann, *A.* **477** [1930], 79, 86)

in Wasser, Alkohol oder Dekalin bei 95—180° und ca. 50 Atm. Druck. — Glasige Masse. F: ca. 45°; Kp_{752}: 246—247° (S., A.). — Liefert beim Destillieren mit wenig 65%iger Schwefelsäure Cyclohexen-(1)-ol-(4) neben Cyclohexadien-(1.3) und geringen Mengen Cyclohexadien-(1.4) (S., *C. r.* **180**, 792; **177**, 1184). Verharzt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (S., *C. r.* **177**, 1184).

E I 370, Z. 19 v. u. statt „935" lies „1026".

Cyclohexandiol-(1.3)-monomethyläther $C_7H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben dem Dimethyläther durch Kochen von Cyclohexandiol-(1.3) mit Methyljodid, Silberoxyd und etwas Methanol (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 898). — Kp_{15}: 97—98°. n_D^{17}: 1,4650. Schmeckt bitter und riecht schwach aromatisch.

Cyclohexandiol-(1.3)-dimethyläther $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{10}(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben dem Monomethyläther durch Kochen von Cyclohexandiol-(1.3) mit Methyljodid, Silberoxyd und etwas Methanol (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 897). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{15}: 65—66°. D^{17}: 1,395. n_D^{17}: 1,4985. Riecht ein wenig stechend, chloroformähnlich.

Cyclohexandiol-(1.3)-diäthyläther $C_{10}H_{20}O_2 = C_6H_{10}(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Eintragen von Cyclohexandiol-(1.3)-bis-chlormethyl-äther in überschüssige Methylmagnesiumjodid-Lösung (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 898). — Kp_{12}: 85—86°. D^{18}: 0,9127. n_D^{18}: 1,4400. Schmeckt brennend.

Cyclohexandiol-(1.3)-dipropyläther $C_{12}H_{24}O_2 = C_6H_{10}(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Eintragen von Cyclohexandiol-(1.3)-bis-chlormethyl-äther in überschüssige Äthylmagnesiumjodid-Lösung (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 189). — Kp_{15}: 113°. D_4^{22}: 0,9006. n_D^{22}: 1,4430.

Cyclohexandiol-(1.3)-diisobutyläther $C_{14}H_{28}O_2 = C_6H_{10}[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Analog dem Dipropyläther. — Flüssigkeit. Kp_{16}: 160—162° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 189). D_4^{22}: 0,9006. n_D^{22}: 1,4489.

Cyclohexandiol-(1.3)-monoisoamyläther $C_{11}H_{22}O_2 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Hydrierung von Resorcin-monoisoamyläther in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 160° unter Druck, neben anderen Produkten (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, *A.* **462**, 288). — Öl von schwachem Geruch. Kp_{16}: 140°.

Cyclohexandiol-(1.3)-dibenzyläther $C_{20}H_{24}O_2 = C_6H_{10}(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Eintragen von Cyclohexandiol-(1.3)-bis-chlormethyl-äther in überschüssige ätherische Phenylmagnesiumjodid-Lösung (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r* **189**, 189). — Flüssigkeit. Kp_1: 205° bis 207°. D_4^{15}: 1,0739. n_D^{15}: 1,5440.

Cyclohexandiol-(1.3)-bis-chlormethyl-äther $C_8H_{14}O_2Cl_2 = C_6H_{10}(O\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Cyclohexandiol-(1.3) in 40%iger Formaldehyd-Lösung (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 898). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 144—145°; n_D^{17}: 1,4922 (P., S.). — Reaktion mit Natrium in Benzol: SABETAY, SANDULESCO, *Bl.* [4] **43**, 905.

Cyclohexandiol-(1.3)-diacetat $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Kp_{15}: 130,5—131,5° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 189). $D_4^{25,4}$: 1,0790. $n_D^{25,4}$: 1,4494.

Cyclohexandiol-(1.3)-dipropionat $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(O\cdot CO\cdot C_2H_5)_2$. Kp_{15}: 154° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 189). $D_4^{25,5}$: 1,0355. $n_D^{25,5}$: 1,4478.

Cyclohexandiol-(1.3)-diisovalerianat $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{10}[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Kp_6: 159—160° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 189). D_4^{27}: 0,9806. n_D^{27}: 1,4458.

2-Chlor-cyclohexandiol-(1.3) $C_6H_{11}O_2Cl = H_2C{<}{CH(OH)\cdot CHCl \atop CH_2 \text{———} CH_2}{>}CH\cdot OH$. Über eine aus unreinem Cyclohexen-(1)-ol-(3) durch Behandeln mit alkalifreier unterchloriger Säure in Wasser erhaltene Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, und über ihr Diacetat vgl. KÖTZ, RICHTER, *J. pr.* [2] **111**, 390.

3. ***Cyclohexandiol-(1.4), Hexahydro-hydrochinon, Chinit*** $C_6H_{12}O_2$ = $HO\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot OH$.

a) ***cis-Chinit*** $C_6H_{12}O_2 = HO\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot OH$ (H 741, E I 370). Zur Bildung nach BAEYER (*A.* **278** [1894], 92) vgl. ZELINSKY, KOZESCHKOW, *B.* **60**, 1103; Ж. **59**, 665. Das von SABATIER, MAILHE (*C. r.* **146** [1908], 1194; *A. ch.* [8] **16** [1909], 91) durch Überleiten von Hydrochinon-Dampf und Wasserstoff über Nickel bei 130° erhaltene Präparat ist ein Gemisch von cis- und trans-Form gewesen (PALFRAY, ROTHSTEIN, *Bl.* [4] **43**, 1124. 1129). Neben der trans-Form bei der Hydrierung von Hydrochinon in Gegenwart von Nickel

in Alkohol bei 130° und 30 Atm. oder in Wasser bei 115° und 30 Atm. (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **173**, 1366; vgl. P., R., *Bl.* [4] **43**, 1124). Abtrennung aus dem Stereoisomeren-Gemisch durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton: P., R., *C. r.* **186**, 872; *Bl.* [4] **43**, 1124.

Existiert in einer stabilen, in Nadeln krystallisierenden und zwei instabilen Formen; diese wandeln sich in einigen Minuten in die stabile Form um (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **186**, 873; *Bl.* [4] **43**, 1127). F: 112° (COOPS, DIENSKE, ATEN, *R.* **57** [1938], 306, 313), 102° (P., R.). In 1 cm^3 Aceton lösen sich bei 14° 0,0556 g, bei 16° 0,0561 g (P., R., *C. r.* **186**, 874; *Bl.* [4] **43**, 1130). Thermische Analyse des binären Systems mit der trans-Form: P., R., *C. r.* **186**, 873; *Bl.* [4] **43**, 1128. — Wandelt sich beim Erhitzen mit Quecksilber auf 150° bis zu 95% in die trans-Form um (P., R., *C. r.* **186**, 874). Bei der Einw. von Eisessig sowie von Acetanhydrid oder Acetylchlorid oder anderen aliphatischen und aromatischen Säurechloriden in Chloroform bei Gegenwart von Pyridin entstehen Gemische von Diestern, die je nach den Bedingungen wechselnde Mengen von wenig cis-Form und viel trans-Form enthalten (P., R., *C. r.* **186**, 1007; **189**, 188; *Bl.* [4] **45**, 855).

Bis-phenylurethan $C_{20}H_{22}O_4N_2$. F: 188° (Maquennescher Block) (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **186**, 873; *Bl.* [4] **43**, 1127).

cis-Chinit-diacetat $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 741). *B.* Neben überwiegenden Mengen trans-Chinit-diacetat bei der Umsetzung von cis-Chinit mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin in Chloroform oder beim Erhitzen von cis-Chinit mit Eisessig im Rohr auf 150° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **186**, 1007; *Bl.* [4] **45**, 855). — F: 39° (COOPS, DIENSKE, ATEN, *R.* **57** [1938], 306, 314), 35° (P., R.).

cis-Chinit-dipropionat $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(O\cdot CO\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen trans-Chinit-dipropionat bei der Umsetzung von technischem Chinit mit Propionylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 188; *Bl.* [4] **45**, 858). — Krystalle (aus Alkohol). F: 39,5—40° (Maquennescher Block).

b) ***trans-Chinit*** $C_6H_{12}O_2 = HO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot OH$ (H 741; E I 370). Zur Bildung nach BAEYER (*A.* **278** [1894], 92) vgl. ZELINSKY, KOZESCHKOW, *B.* **60**, 1103; Ж. **59**, 665. Bildung aus Hydrochinon und aus der cis-Form s. o. bei der cis-Form. — Krystalle (aus Aceton). F: 143° (COOPS, DIENSKE, ATEN, *R.* **57** [1938], 306, 314), 139° (Maquennescher Block) (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **186**, 873; *Bl.* [4] **43**, 1126). In 1 cm^3 Aceton lösen sich bei 14° 0,0186 g, bei 16° 0,0191 g (P., R., *C. r.* **186**, 874; *Bl.* [4] **43**, 1130). Thermische Analyse des binären Systems mit der cis-Form: P., R. — Bei der Einw. von Acetanhydrid oder Acetylchlorid oder anderen aliphatischen und aromatischen Säurechloriden in Chloroform bei Gegenwart von Pyridin entstehen fast ausschließlich Diester der trans-Form (P., R., *C. r.* **186**, 1007; **189**, 188; *Bl.* [4] **45**, 857). — Bis-phenylurethan $C_{20}H_{22}O_4N_2$. F: 262° (Maquennescher Block) (P., R., *C. r.* **186**, 874; *Bl.* [4] **43**, 1127).

trans-Chinit-monomethyläther $C_7H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CH_3$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Neben dem Dimethyläther beim Kochen von trans-Chinit mit Methyljodid und Silberoxyd in etwas Methanol (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 899). — Kp_{15}: 102,5° bis 103°. D^{19}: 1,021. n_D^{20}: 1,4649.

trans-Chinit-dimethyläther $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{10}(O\cdot CH_3)_2$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* s. beim Monomethyläther. — Kp_{15}: 68—69° (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 899). n_D^{19}: 1,4430.

trans-Chinit-diacetat $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 741). *B.* Neben wenig cis-Chinit-diacetat bei der Umsetzung von cis-Chinit mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin in Chloroform oder beim Erhitzen von cis-Chinit mit Eisessig im Rohr auf 150° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **186**, 1007; *Bl.* [4] **45**, 855). Aus trans-Chinit und Acetylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform (P., R.). — F: 101—102°.

trans-Chinit-dipropionat $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(O\cdot CO\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus trans-Chinit und Propionylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 188; *Bl.* [4] **45**, 858). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75,5—76° (Maquennescher Block).

c) ***Gemisch von cis-Chinit und trans-Chinit*** $C_6H_{12}O_2 = HO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot OH$ (E I 370). Liefert beim Destillieren mit 65%iger Schwefelsäure mit den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen an Cyclohexadien-(1.3), Cyclohexadien-(1.4) und Cyclohexen-(1)-ol-(4) (SENDERENS, *C. r.* **177**, 1185; **180**, 790). Verharzt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (S., *C. r.* **177**, 1184). Gibt bei mehrstündiger Einw. von Salzsäure (D: 1,19) im geschlossenen Gefäß bei 100° Cyclohexadien-(1.3), Cyclohexen-(1)-ol-(4), 4-Chlor-cyclohexanol-(1) sowie festes und flüssiges 1.4-Dichlor-cyclohexan (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 702). Beim Erwärmen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure

im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbad erhält man festes und flüssiges 1.4-Dibrom-cyclohexan neben x.x-Dibrom-cyclohexan (E II 5, 13) (ZELINSKY, KOZESCHKOW, *B.* **60**, 1104; Ж. **59**, 665; P., R.). — Zeigt an Kaninchen und Mäusen geringe Giftwirkung (SASAKI, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* 1, 419; *C.* **1920** III, 496).

Chinit-monomethyläther $C_7H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben dem Dimethyläther beim Kochen von cis-Chinit mit Methyljodid und Silberoxyd in etwas Methanol (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 898). Durch Hydrierung von Hydrochinonmonomethyläther in Gegenwart von Nickel bei 130—135° oder weniger gut in Gegenwart von Platinschwarz in verd. Essigsäure (HELFER, *Helv.* 7, 951). — Flüssigkeit von äther. Geruch und bitterem Geschmack. Kp_{731}: 204—205° (H.); Kp_{15}: 102—103° (P., S.). D^{19}: 1,023; n_D^{19}: 1,4671 (P., S.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und Ligroin (H.). — Entfärbt Permanganat in wäßr. Lösung (H.). Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht 4-Methoxy-cyclohexanon-(1) (H.).

Chinit-dimethyläther $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{10}(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben dem Monomethyläther beim Kochen von cis-Chinit mit Methyljodid und Silberoxyd in etwas Methanol (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 898). — Bewegliche Flüssigkeit von starkem Geruch und brennendem Geschmack. Kp_{14}: 67,5—68°. D^{18}: 0,9526. n_D^{18}: 1,4440.

Chinit-diisobutyläther $C_{14}H_{28}O_2 = C_6H_{10}[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Chinit-bis-chlormethyl-äther und Isopropylmagnesiumbromid in Äther (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 899). — Flüssigkeit von wenig charakteristischem Geruch. Kp_{13}: 122—124°. D^{19}: 0,8833. n_D^{19}: 1,4410.

Chinit-bis-methoxymethyl-äther $C_{10}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chinit-bis-chlormethyl-äther mit Natriummethylat in Toluol (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 901). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 121,5—122°. D^{17}: 1,038. n_D^{17}: 1,4490. Unlöslich in Wasser.

Chinit-bis-chlormethyl-äther $C_8H_{14}O_2Cl_2 = C_6H_{10}(O\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Chinit in 40%iger Formaldehyd-Lösung (PALFRAY, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 899). — F: ca. 44°. Kp_{14}: 148—149°. n_D^{21}: 1,4936 (unterkühlt). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Chinit-methyläther-acetat $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Chinit-monomethyläther mit Eisessig und Schwefelsäure (HELFER, *Helv.* 7, 952). — Öl von äther. Geruch. Kp_{13}: 102—103°.

Chinit-diisovalerianat $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{10}[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Chinit und Isovalerylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 188; *Bl.* [4] **45**, 859). — Flüssigkeit von schwachem Baldriangeruch. Kp_{17}: 181—184°. D^{22}: 0,9867. $n_D^{21,7}$: 1,4478.

4. ***Derivat eines Cyclohexandiols*** $C_6H_{12}O_2 = C_6H_{10}(OH)_2$ ***mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppen.***

Tetrachlorcyclohexandiol, Mesoinosit-tetrachlorhydrin $C_6H_8O_2Cl_4 = C_6H_6Cl_4(OH)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Mesoinosit mit Thionylchlorid in Pyridin (MAJIMA, SIMANUKI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 546; *C.* **1927** I, 2415). — F: 186—187°.

5. ***1-Methyl-cyclopentandiol-(1.2)*** $C_6H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(OH) \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot OH$.

a) ***1-Methyl-cyclopentan-cis-diol-(1.2).*** Zur Konfiguration vgl. VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 238; MAAN, *R.* **48**, 342. — *B.* Durch Oxydation von 1-Methyl-cyclopenten-(1) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat in verd. Alkohol bei —40° bis —50° (M., *R.* **48**, 333, 335; vgl. V., Mitarb., *A.* **467**, 223). — Nadeln (aus Chloroform). F: 23° (V., Mitarb.). Zerfließt schnell an feuchter Luft (V., Mitarb.). Kp_7: 95°; Kp_{10}: 97,6° (V., Mitarb.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 846,5 kcal/Mol (V., Mitarb., *A.* **467**, 223, 234). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: M., *R.* **48**, 337. Erhöht die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Borsäure-Lösungen und bildet Verbindungen mit Borsäure sowie mit Aceton (M.).

1-Methyl-cyclopentan-cis-diol-(1.2)-borsäure $C_6H_{11}O_3B = CH_3\cdot C_5H_7\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!\!B\cdot OH$. — $KC_6H_{10}O_3B$. Löslich in absolutem und 96%igem Alkohol (MAAN, *R.* **48**, 339). — $KC_6H_{10}O_3B + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Löslich in absol. Alkohol (M., *R.* **48**, 338). Aus der wäßr. Lösung extrahiert Chloroform das Diol (M., *R.* **48**, 343).

b) ***1-Methyl-cyclopentan-trans-diol-(1.2).*** Zur Konfiguration vgl. VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 238; MAAN, *R.* **48**, 342. — *B.* Man behandelt das durch Oxydation

von 1-Methyl-cyclopenten-(1) mit Benzopersäure in Chloroform gebildete 1-Methyl-cyclopenten-(1)-oxyd mit 0,02n-Salzsäure (MAAN, *R.* **48**, 334; vgl. VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 223). — Krystalle (aus Äther). F: 65° (M.), 64,8—65,6° (V., Mitarb.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 844,2 kcal/Mol (V., Mitarb., *A.* **467**, 224, 234). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: M., *R.* **48**, 337. Setzt die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen von Borsäure etwas herab und bildet keine Verbindung mit Aceton (M.).

6. ***1-Oxymethyl-cyclopentanol-(2)*** $C_6H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(OH) \\ H_2C——CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Natrium und absol. Alkohol bei 120—130° (ZELINSKY, USCHAKOW, *Bl.* [4] **35**, 485; Ж. **56**, 67). — Kp_{12}: 136° bis 137°. D_4^{20}: 1,0824. n_D^{20}: 1,4771. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphortribromid im Rohr auf 100° 2-Brom-1-brommethyl-cyclopentan.

7. ***1.1-Bis-oxymethyl-cyclobutan*** $C_6H_{12}O_2 = H_2C< \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > C(CH_2\cdot OH)_2$ (E I 370). *B.* Aus Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester durch Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol, neben Cyclobutylcarbinol (ZELINSKY, KASANSKY, *B.* **60**, 711). — Kp_{13}: 129—130°.

3. Dioxy-Verbindungen $C_7H_{14}O_2$.

1. ***Cycloheptandiol-(1.2)*** $C_7H_{14}O_2 = H_2C< \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH \end{matrix}$. Über die Beziehungen der folgenden Verbindungen zu dem E I 371 beschriebenen Präparat ist nichts bekannt.

a) ***Cycloheptan-cis-diol-(1.2).*** Zur Konfiguration vgl BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 530; D., *R.* **41**, 327; GODCHOT, MOUSSERON, *C. r.* **198** [1934], 837; HERMANS, MAAN, *R.* **57** [1938], 643; B., *R.* **58** [1939], 856; W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl. [Leipzig 1940/41], 1. Bd., S. 76, 405; 2. Bd. S. 509, 514. — *B.* Bei der Oxydation von Cyclohepten mit Permanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat (B., D., *R.* **40**, 530; D., *R.* **41**, 339). — Krystalle. F: 46° (B., D.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Chloroform (D.). — Erhöht die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Borsäure-Lösungen bedeutend stärker als die trans-Form und gibt eine Verbindung mit Borsäure (D., *R.* **41**, 329, 340). Liefert mit überschüssigem Aceton in Gegenwart von trocknem Chlorwasserstoff und wasserfreiem Natriumsulfat 1.2-Isopropylidendioxy-cycloheptan vom Siedepunkt 199° (B., D.; D.).

Cycloheptan-cis-diol-(1.2)-borsäure $C_7H_{13}O_3B + H_2O = H_2C< \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot O \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot O \end{matrix} > B\cdot OH + H_2O$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Cycloheptan-cis-diol-(1.2) und Borsäure in wäßr. Lösung (DERX, *R.* **41**, 340). Krystalle (aus Wasser). F: 63° (D.). — $KC_7H_{12}O_3B + 2H_2O$. Krystalle. Das Krystallwasser wird beim Erhitzen auf 157° im Vakuum abgegeben (HERMANS, *Z. anorg. Ch.* **142**, 110).

b) ***Cycloheptan-trans-diol-(1.2).*** Über die Konfiguration vgl. die bei der cis-Form aufgeführte Literatur. — *B.* Beim Kochen von Cycloheptenoxyd mit 0,1 n-Salzsäure (BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 530; D., *R.* **41**, 339). — Blättchen (aus Toluol). F: 63°; Kp: 249° (B., D.). Erhöht die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Borsäure-Lösungen in viel geringerem Maße als die cis-Form (D., *R.* **41**, 329). — Liefert mit überschüssigem Aceton in Gegenwart von trocknem Chlorwasserstoff und wasserfreiem Natriumsulfat 1.2-Isopropylidendioxy-cycloheptan vom Siedepunkt 197° (B., D.; D.).

2. ***1-Methyl-cyclohexandiol-(1.2)*** $C_7H_{14}O_2 = H_2C< \begin{matrix} CH_2\cdot CH(OH) \\ CH_2——CH_2 \end{matrix} > C(CH_3)\cdot OH$.

a) ***1-Methyl-cyclohexan-cis-diol-(1.2)*** (H 741). Zur Konfiguration vgl. BÖESEKEN, *B.* **56**, 2410; VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 239; MAAN, *R.* **48**, 342. — Zur Bildung durch Oxydation von 1-Methyl-cyclohexen-(1) mit Permanganat nach WALLACH vgl. V., Mitarb., *A.* **467**, 231; M., *R.* **48**, 333, 336. — Krystalle (aus Ligroin). F: 67,5—68,5° (V., Mitarb.), 68° (M.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 991,1 kcal/Mol (V., Mitarb., *A.* **467**, 231, 237). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: M., *R.* **48**, 337. — Bildet Verbindungen mit Borsäure und mit Aceton (M.).

1-Methyl-cyclohexan-cis-diol-(1.2)-borsäure $C_7H_{13}O_3B = CH_3\cdot C_6H_9< \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > B\cdot OH$. — $KC_7H_{12}O_3B$. Löslich in absolutem und 96%igem Alkohol (MAAN, *R.* **48**, 340). — $KC_7H_{12}O_3B + 4H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Aus der wäßr. Lösung extrahiert Chloroform das Diol (M., *R.* **48**, 339, 343).

b) ***1-Methyl-cyclohexan-trans-diol-(1.2).*** Zur Konfiguration vgl. die bei der cis-Form aufgeführte Literatur. — *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-oxyd durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 107—110° (NAMETKIN, JARZEW, *B.* **56**, 1804; N., Ж. **55**, 58, 61; *C.* **1925** I, 222), durch Kochen mit 0,05 n-Schwefelsäure (BÖESEKEN, *B.* **56**, 2410) oder durch Schütteln mit 0,02 n-Salzsäure (VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 231; MAAN, *R.* **48**, 336). — Krystalle (aus Toluol), Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 85° (M.), 84—85° (V., Mitarb.), 84° (N., J.; N.; B.). Kp_{20}: 125° (N., J.; N.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 993,6 kcal/Mol (V., Mitarb., *A.* **467**, 232, 237). Elektrisches Leitvermögen in Wasser bei 25°: M., *R.* **48**, 337. — Reagiert nicht mit Borsäure und auch nicht mit Aceton (B.; M.).

3. ***1-Methyl-cyclohexandiol-(3.4)*** $C_7H_{14}O_2 = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(OH)\\ CH_2\text{——}CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot OH$. Das H 741 beschriebene Präparat von STADNIKOW (Ж. **36**, 486; *C.* **1904** II, 219) ist infolge unreinen Ausgangsmaterials ein Gemisch gewesen (NAMETKIN, BRJUSSOWA, *B.* **56**, 1809; Ж. **55**, 79; *C.* **1925** I, 222).

a) ***Niedrigerschmelzendes 1-Methyl-cyclohexandiol-(3.4), 1-Methyl-cyclohexan-cis-diol-(3.4)*** (wahrscheinlich Gemisch von 2 Stereoisomeren). Zur Konfiguration vgl. BÖESEKEN, *B.* **56**, 2409; GODCHOT, MOUSSERON, RICHAUD, *C. r.* **199** [1934], 1234. — *B.* Durch Oxydation von 1-Methyl-cyclohexen-(3) mit 1%iger Permanganat-Lösung in der Kälte (NAMETKIN, BRJUSSOWA, *B.* **56**, 1809; Ж. **55**, 79; *C.* **1925** I, 222). — Nadeln (aus Äther + Benzin). F: 35—37°; Kp_{15}: 125—125,5° (N., B.).

b) ***Höherschmelzendes 1-Methyl-cyclohexandiol-(3.4), 1-Methyl-cyclohexan-trans-diol-(3.4)*** (wahrscheinlich Gemisch von 2 Stereoisomeren). Zur Konfiguration vgl. die bei der niedrigerschmelzenden Form aufgeführte Literatur. — *B.* Durch Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexen-(3)-oxyd mit Wasser im Rohr auf 108—110° (NAMETKIN, BRJUSSOWA, *B.* **56**, 1808; Ж. **55**, 78; *C.* **1925** I, 222) oder auf 130° (GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **175**, 1412). — Krystalle (aus Äther + Benzin); Tafeln (aus Alkohol + Benzin). F: 63—64° (N., BR.), 60° (G., BE.). Kp_{12}: 131—132° (N., BR.). — Bis-phenylurethan. F: 176—177° (G., BE., *C. r.* **175**, 1412).

c) ***Derivat eines 1-Methyl-cyclohexandiols-(3.4) von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

1-Methyl-cyclohexandiol-(3.4)-monoäthyläther $C_9H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_9(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexen-(3)-oxyd durch mehrstündiges Erhitzen mit Alkohol im Autoklaven auf 150° oder durch Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (KÖTZ, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **110**, 115). — Kp_{15}: 90—93°. D^{18}: 0,986.

4. ***1-Oxymethyl-cyclohexanol-(1)*** $C_7H_{14}O_2 = H_2C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!>\!C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (H 742). Nadeln (aus Äther + Petroläther); Tafeln (aus Äther + etwas Methanol). F: 77,5° (KON, *Soc.* **119**, 825).

4. Dioxy-Verbindungen $C_8H_{16}O_2$.

1. ***1-[β-Oxy-äthyl]-cyclohexanol-(3), β-[3-Oxy-cyclohexyl]-äthylalkohol*** $C_8H_{16}O_2 = H_2C\!<\!\begin{smallmatrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

β-[3-Isoamyloxy-cyclohexyl]-äthylalkohol, Isoamyl-[3-(β-oxy-äthyl)-cyclohexyl]-äther $C_{13}H_{26}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Neben Isoamyl-[3-äthyl-cyclohexyl]-äther bei der Hydrierung von 5(oder 3)-Isoamyloxy-1-[β-oxy-äthyl]-cyclohexen-(1) bei Gegenwart von Platin oder Palladium in Methanol (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, *A.* **462**, 292). — Dickes Öl. Kp_{12}: 160°. D_4^{21}: 0,941. n_D^{21}: 1,468. — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentabromid in Chloroform 3-Isoamyloxy-1-[β-brom-äthyl]-cyclohexan.

2. ***[α.β-Dioxy-äthyl]-cyclohexan, α-Cyclohexyl-äthylenglykol, Hexahydrostyrolglykol*** $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Cyclohexyläthylenoxyd mit Wasser auf 170° (v. BRAUN, *B.* **56**, 2184). — Krystalle. Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 43°. Kp_{13}: ca. 150°.

α-Cyclohexyl-äthylenglykol-α'-äthyläther, Äthoxymethyl-cyclohexyl-carbinol $C_{10}H_{20}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Äthoxyessigsäureäthylester in Äther unter Kühlung, neben anderen Produkten (VENUS-DANILOWA, *B.* **61**, 1956; Ж. **61**, 59). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{23}: 108°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat bei Zimmertemperatur Cyclohexancarbonsäure. Beim Erhitzen mit Oxalsäure oder mit 15%iger Schwefelsäure auf 110—120° entstehen Cyclohexylacetaldehyd und harzige Produkte.

3. ***1.1-Bis-oxymethyl-cyclohexan*** $C_8H_{16}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Hexahydrobenzaldehyd, 40%iger Formaldehyd-Lösung und alkoh. Kalilauge (FRANKE, SIGMUND, *M.* **46**, 70). — Nadeln (aus Benzol). F: 95°. Kp_{10}: 143—144°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzol und Bromoform.

4. ***1.2-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.2)*** $C_8H_{16}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(CH_3)(OH)}{CH_2\text{———}CH_2}>C(CH_3)\cdot OH$.

a) Höherschmelzendes 1.2-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.2), 1.2-Dimethyl-cyclohexan-trans-diol-(1.2), $1^c.2^t$-Dimethyl-cyclohexandiol-($1^t.2^c$) (E I 371). Zur Konfiguration vgl. BÖESEKEN, *B.* **56**, 2409; KUHN, EBEL, *B.* **58**, 922. — Zur Bildung durch Einw. von mit etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser auf 1.2-Oxido-1.2-dimethyl-cyclohexan vgl. NAMETKIN, DELEKTORSKAJA, *B.* **57**, 585; Ж. **55**, 518). — Krystalle (aus Äther + Benzin). F: 92—93° (N., D.). — Liefert beim Erhitzen mit sehr verd. Schwefelsäure im Rohr auf 150—160° 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan (N., D., *B.* **57**, 585; Ж. **55**, 515, 518; *C.* **1925** II, 715).

b) Niedrigerschmelzendes 1.2-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.2), 1.2-Dimethyl-cyclohexan-cis-diol-(1.2), $1^t.2^t$-Dimethyl-cyclohexandiol-($1^c.2^c$) (E I 371). Zur Konfiguration vgl. BÖESEKEN, *B.* **56**, 2409; KUHN, EBEL, *B.* **58**, 922. — Zur Bildung bei der Oxydation von 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1) mit Permanganat vgl. NAMETKIN, Ж. **55**, 58, 65; *C.* **1925** I, 222. — Kp_{16}: 111—112° (N.). D_4^{20}: 1,0272; n_D^{20}: 1,4728 (N.).

5. ***1.2-Bis-oxymethyl-cyclohexan, Hexahydro-o-xylylenglykol, Hexahydrophthalalkohol*** $C_8H_{16}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)}{CH_2\text{———}CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* In geringer Menge neben Hexahydrophthalan bei der Reduktion von Hexahydrophthalsäurediäthylester mit Natrium und siedendem Alkohol (WIELAND, SCHLICHTING, v. LANGSDORFF, *H.* **161**, 77). — Krystalle (aus Benzol). F: 57°.

6. ***1-Methyl-3-oxymethyl-cyclohexanol-(4), 6-Oxy-3-methyl-cyclohexylcarbinol, 6-Oxy-3-methyl-hexahydrobenzylalkohol*** $C_8H_{16}O_2 = HO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2}{CH_2\text{———}CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-3-oxymethylen-cyclohexanon-(4) mit Natrium und Alkohol (HELFER, *Helv.* **7**, 955). — Prismen (aus Essigester). F: 70°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und siedendem Ligroin, unlöslich in Petroläther.

7. ***1.4-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.2)*** $C_8H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(OH)}{CH_2\text{——}CH_2}>C(CH_3)\cdot OH$ (E I 371).

a) Niedrigerschmelzendes 1.4-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.2), 1.4-Dimethyl-cyclohexan-cis-diol-(1.2). Diese Konfiguration kommt der von WALLACH (*A.* **396** [1913], 267) durch Oxydation von 1.4-Dimethyl-cyclohexen-(1) mit Permanganat erhaltenen Verbindung vom Schmelzpunkt 77° (E I 371) zu; vgl. BÖESEKEN, *B.* **56**, 2409; KUHN, EBEL, *B.* **58**, 922; W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., 1. Bd. [Leipzig 1940], S. 405; vgl. a. NAMETKIN, BRJUSSOWA, Ж. **55**, 75, 82; *C.* **1925** I, 222.

b) Höherschmelzendes 1.4-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.2), 1.4-Dimethyl-cyclohexan-trans-diol-(1.2). Zur Konfiguration vgl. die bei der niedrigerschmelzenden Form aufgeführte Literatur sowie W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., 1. Bd. [Leipzig 1940], S. 389. — *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 1.2-Oxido-1.4-dimethyl-cyclohexan mit Wasser im Rohr auf ca. 110° (NAMETKIN, BRJUSSOWA, Ж. **55**, 75, 81; *C.* **1925** I, 222). — Prismen (aus Äther + Benzin). F: 88—89°; Kp_{20}: 127° bis 128° (N., B.).

8. ***1.1-Dimethyl-2.4-bis-oxymethyl-cyclobutan*** $C_8H_{16}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_2\cdot OH)}{CH(CH_2\cdot OH)}>C(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Norpinsäurediäthylester mit Natrium und Alkohol bei 140° (ÖSTLING, *Öf. Fi.* **57**, Nr. 7, S. 8; *C.* **1921** III, 105). — Aromatisch riechende dicke Flüssigkeit. Kp_{15}: 150—152°.

5. Dioxy-Verbindungen $C_9H_{18}O_2$.

1. ***1-Methyl-2-[β-oxy-äthyl]-cyclohexanol-(1), β-[2-Oxy-2-methyl-cyclohexyl]-äthylalkohol*** $C_9H_{18}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)}{CH_2\text{————}CH_2}>C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des Lactons der 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-essigsäure-(2) mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* **465**, 67). — Tafeln (aus Äther oder Essigester). F: 75—76°. Kp_{12}:

153—155°. Leicht löslich in Wasser sowie in verd. Schwefelsäure. — Liefert beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure auf 100° das Oxyd $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot O \end{matrix}>CH_2$ und andere Produkte.

1-Methyl-3-[α.β-dioxy-äthyl]-cyclohexan, α-[3-Methyl-cyclohexyl]-äthylenglykol $C_9H_{18}O_2 = H_2C<\begin{matrix} CH_2 \text{——} CH_2 \\ CH(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}>CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

a) Inaktive Form. *B.* Beim Erhitzen von inakt. [3-Methyl-cyclohexyl]-äthylenoxyd mit Wasser im Rohr auf 160—170° (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **58**, 2215). — Dickes geruchloses Öl. Kp_{16}: 138—140°.

b) Aktive Form. *B.* Beim Erhitzen von linksdrehendem [3-Methyl-cyclohexyl]-äthylenoxyd mit Wasser im Rohr auf 160—170° (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **58**, 2215). — Dickes geruchloses Öl. Kp_{16}: 138—140°.

Bei der Einw. von verd. Schwefelsäure gehen beide Formen in die entsprechenden nicht näher beschriebenen 3-Methyl-cyclohexylacetaldehyde über (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **58**, 2215).

3. ***1-Methyl-4-äthyl-cyclohexandiol-(3.4)*** $C_9H_{18}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix} CH_2\cdot CH(OH) \\ CH_2 \text{——} CH_2 \end{matrix}>C(OH)\cdot C_2H_5$.

a) Niedrigerschmelzendes 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexandiol-(3.4), 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexan-cis-diol-(3.4) (E I 372). Diese Konfiguration kommt der von WALLACH (*A.* **396** [1913], 282) durch Oxydation von 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexen-(3) mit Permanganat erhaltenen Verbindung vom Schmelzpunkt 76—77° zu; vgl. BÖESEKEN, *B.* **56**, 2409; KUHN, EBEL, *B.* **58**, 922; W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., 1. Bd. [Leipzig 1940], S. 405; vgl. a. NAMETKIN, BRJUSSOWA, Ж. **55**, 75, 83; *C.* **1925** I, 222.

b) Höherschmelzendes 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexandiol-(3.4), 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexan-trans-diol-(3.4). Zur Konfiguration vgl. die bei der niedrigerschmelzenden Form aufgeführte Literatur sowie W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., 1. Bd. [Leipzig 1940], S. 389. — *B.* Aus 3.4-Oxido-1-methyl-4-äthyl-cyclohexan beim Erwärmen mit Wasser im Rohr auf 110—115° (NAMETKIN, BRJUSSOWA, Ж. **55**, 75, 83; *C.* **1925** I, 222). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 82° (N., B.). Mit Wasserdampf flüchtig (N., B.).

4. ***1.1.2-Trimethyl-cyclohexandiol-(3.5)*** $C_9H_{18}O_2 = H_2C<\begin{matrix} CH(OH)\cdot CH(CH_3) \\ CH(OH) \text{——} CH_2 \end{matrix}>C(CH_3)_2$ (E I 372).

E I 372, Z. 11 v. u. statt „935" lies „1026".

5. ***4-Methyl-1.1-bis-oxymethyl-cyclohexan*** $C_9H_{18}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>C(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus der Natriumdisulfitverbindung des 4-Methyl-hexahydrobenzaldehyds durch Einw. von Formaldehyd-Lösung und alkoh. Kalilauge (BÖESEKEN, FELIX, *B.* **62**, 1315). — F: 45°. Im Hochvakuum destillierbar. Löslich in Äther. — Beim Kochen mit alkoh. Salzsäure und einer mit siedender alkoholischer Salzsäure vorbehandelten Brenztraubensäure entsteht 2-Methyl-5.5-[γ-methyl-pentamethylen]-1.3-dioxan-carbonsäure-(2)-äthylester $CH_3\cdot HC<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>C<\begin{matrix} CH_2\cdot O \\ CH_2\cdot O \end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

6. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{20}O_2$.

1. ***Cyclodecandiol-(1.6)*** $C_{10}H_{20}O_2 = HO\cdot CH<\begin{matrix} [CH_2]_4 \\ [CH_2]_4 \end{matrix}>CH\cdot OH$. *B.* Bei der Hydrierung von Cyclodecandion-(1.6) bei Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (HÜCKEL, SCHWARTZ, *A.* **474**, 138). — Krystalle (aus Essigester oder Chloroform). F: 148°.

2. ***1-[γ-Oxy-butyl]-cyclohexanol-(2), 1-[2-Oxy-cyclohexyl]-butanol-(3)*** $C_{10}H_{20}O_2 = H_2C<\begin{matrix} CH_2\cdot CH(OH) \\ CH_2 \text{——} CH_2 \end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot OH$.

1-[2-Methoxy-cyclohexyl]-butanol-(3) $C_{11}H_{22}O_2 = H_2C<\begin{matrix} CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3) \\ CH_2 \text{————} CH_2 \end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 2-Methoxy-benzylaceton in Eisessig in Gegenwart von Platinschwarz (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 423). — Reinheit fraglich. $Kp_{0,16}$: 73°. $D^{20,5}$: 0,970. $n_D^{20,5}$: 1,4625.

Acetat $C_{13}H_{24}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[2-Methoxy-cyclohexyl]-butanol-(3) und Acetanhydrid bei 130° (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 425). — Kp_9: 133,5—134°. $D^{21,5}$: 0,972. $n_D^{21,5}$: 1,4540.

3. ***1-[γ-Oxy-butyl]-cyclohexanol-(4), 1-[4-Oxy-cyclohexyl]-butanol-(3)*** $C_{10}H_{20}O_2 = HO\cdot HC<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot OH$.

1-[4-Methoxy-cyclohexyl]-butanol-(3) $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3\cdot O\cdot HC<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 1-[4-Methoxy-phenyl]-butanol-(3) in Essigester oder von 4-Methoxy-benzylaceton in Eisessig bei Gegenwart von Platinschwarz (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 435, 440). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. $Kp_{0,25}$: 84°. D^{17}: 0,956. n_D^{17}: 1,4635.

4. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexandiol-(1.2), p-Menthandiol-(1.2)*** $C_{10}H_{20}O_2 = {HO \atop CH_3}>C<{CH_2 —— CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Hydrierung von p-Menthen-(8(9))-diol-(1.2) (erstes Ausgangsmaterial: d-Limonen) bei Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **113**, 20). — Blättchen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol), Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 89—89,5°. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure rechtsdrehendes p-Menthanon-(2). Wird durch Chromtrioxyd in Eisessig bei 50—60° zu β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure oxydiert.

6-Chlor-1-methyl-4-[α-chlor-isopropyl]-cyclohexandiol-(1.2), 6.8-Dichlor-p-menthandiol-(1.2) $C_{10}H_{18}O_2Cl_2 = {HO \atop CH_3}>C<{CHCl —— CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von schwach rechtsdrehendem α-Pinen mit einer sehr verdünnten wäßrigen Lösung von unterchloriger Säure (HENDERSON, MARSH, *Soc.* **119**, 1493, 1497). — Nadeln (aus Benzol). F: 124—126°. $[\alpha]_{Hg}$: —28,2°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Geht beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd oder Silberacetat in alkoh. Lösung in Pinoloxyd (Syst. Nr. 2670) über. Liefert beim Behandeln mit 1 Mol 0,5%iger Kalilauge optisch-aktives und inaktives 6-Chlor-2.8-oxido-p-menthanol-(1) (Syst. Nr. 2381) und Spuren von Pinoloxyd.

5. ***1-Methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(1), p-Menthandiol-(1.8), Terpin*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot(HO)C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

a) ***cis-Terpin*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot(HO)C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ und ***cis-Terpinhydrat*** $C_{10}H_{22}O_3 = C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ (H 745; E I 374). Zur Konstitution vgl. GINSBERG, ESCHMAN, Ж. **60**, 1165; *C.* **1929** I, 995. — *V.* Terpinhydrat findet sich in subfossilen Fichtenstämmen (GUILD, *Am. Soc.* **44**, 216) und in finnischem Sulfatterpentinöl (aus Kiefernholz) (QVIST, *Bio. Z.* **197**, 479). — *B.* Terpinhydrat entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten bei 14—18-tägiger Einw. von Wasserstoffperoxyd auf d-Limonen in Eisessig (SWORD, *Soc.* **127**, 1632). Zur Bildung bei der Einw. von 45%iger Schwefelsäure auf α- oder β-Pinen (E I 374) vgl. AUSTERWEIL, *Perfum. essent. Oil Rec.* **16**, 187; *C.* **1925** II, 1817; *Bl.* [4] **39**, 693; DUPONT, *Chim. et Ind.* **8** [1922], 235 T. Aus Dihydroverbenen (E II **5**, 102) bei 24-stdg. Schütteln mit verd. Schwefelsäure (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **54**, 894). Beim Behandeln von α-Terpineol mit Ferrocyanwasserstoffsäure (EPPLE, RUHEMANN, *B.* **59**, 298).

Härte der Krystalle von Terpinhydrat: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 486; *Ph. Ch.* **102**, 329. Schmelzpunkt von Terpinhydrat: 117,1° im offenen Röhrchen, 118,2° im geschlossenen Röhrchen; von cis-Terpin: 104,1° im offenen, 104,7° im geschlossenen Röhrchen (CLAVERA, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 402; *C.* **1922** II, 58). Schmelzpunkte von Gemischen aus cis-Terpin und Terpinhydrat: C. Terpinhydrat verflüchtigt sich beträchtlich beim Trocknen im Exsiccator (MURRAY, *J. Assoc. agric. Chemists* **10** [1927], 257). 1 g Terpinhydrat löst sich bei 25° in etwa 27 cm³ Aceton (M.). Thermische Analyse des binären Systems von Terpinhydrat mit Salol: ANGELETTI, *Giorn. Farm. Chim.* **77**, Nr. 4, S. 23; *C.* **1928** I, 2845.

Terpinhydrat gibt bei der Destillation mit der doppelten Gewichtsmenge japanischer saurer Erde neben anderen Produkten p-Menthan und p-Cymol (ONO, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 75; *C.* **1926** I, 1401; vgl. O., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **7** [1923/25], 350), bei der Destillation mit $^1/_{10}$ des Gewichts an bei 100° getrockneter japanischer saurer Erde Dipenten, etwas α-Terpineol und höhersiedende Produkte (O., *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 248; *C.* **1927** I, 1004). Beim Erhitzen mit sehr verd. Schwefelsäure (vgl. H 746) entstehen α-Terpinen, α-, β- und γ-Terpineol sowie Cineol (ROBERT, *Bl. Inst. Pin* **1927**, 155, 177; *C.* **1927** II, 2295). Zur Wasserabspaltung beim Erhitzen mit verd. Phosphorsäure (H 746) vgl. R., *Bl. Inst. Pin* **1927**, 154; *C.* **1927** II, 2295; zur Wasserabspaltung durch Destillation mit verdünnter wäßriger Oxalsäure (E I 374) vgl. ONO, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 75; *C.* **1926** I, 1401. cis-Terpin wird beim Behandeln mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat oder von etwas konz. Schwefelsäure unvollständig acetyliert; beim Kochen mit Acetanhydrid

bei Gegenwart von Natriumacetat in Terpentinöl erhält man das Diacetat (FERNÁNDEZ, LUENGO, *An. Soc. españ.* **18**, 158; *C.* **1921** IV, 687).

Physiologisches Verhalten von Terpinhydrat: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1320. Therapeutische Verwendung von in officineller sirupöser Milchsäure gelöstem cis-Terpin oder Terpinhydrat: GALAVIELLE, CRISTOL, PORTES, *J. Pharm. Chim.* [7] **23**, 52; *C.* **1921** II, 769. — Farbreaktionen von Terpinhydrat mit Aldehyden und Saccharose in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68**, 579; *C.* **1927** II, 2522; **1928** I, 1587. Bestimmung von Terpinhydrat in Terpinhydrat-Elixier durch Zusatz von Natriumchlorid, Extraktion mit Chloroform, das 5—7 Vol.-% Alkohol enthält, und Wägung: MURRAY, *J. Assoc. agric. Chemists* **10**, 258; *C.* **1927** II, 1988.

Diacetat $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{18}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (H 747; E I 374). *B.* Bei 2-stdg. Kochen von cis-Terpin mit 8 Tln. Acetanhydrid und 0,5 Tln. Natriumacetat in 5 Tln. Terpentinöl (FERNÁNDEZ, LUENGO, *An. Soc. españ.* **18**, 163; *C.* **1921** IV, 687).

b) ***trans-Terpin*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot (HO)C{<}{\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ (H 747; E I 374). *V.* In den reifen Früchten von Schinus molle (falscher Pfeffer) (CREMONINI, *Ann. Chim. applic.* **18**, 363; *C.* **1928** II, 2476). — F: 158°.

c) ***Terpin-Derivate von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

2-Chlor-1-chlormethyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(1), 2.7-Dichlor-p-menthandiol-(1.8) $C_{10}H_{18}O_2Cl_2 = {\begin{smallmatrix}HO\\ CH_2Cl\end{smallmatrix}}{>}C{<}{\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ CHCl \cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. β-Pinen-dichlorhydrin vom Schmelzpunkt 135°, dem vielleicht diese Konstitution zukommt, s. E II **5**, 104.

2-Brom-1-methoxy-1-methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexan, 2-Brom-p-menthandiol-(1.8)-methyläther-(1) $C_{11}H_{21}O_2Br = {\begin{smallmatrix}CH_3 \cdot O\\ CH_3\end{smallmatrix}}{>}C{<}{\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ CHBr \cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Umsetzung von α-Terpineol mit Bromtrinitromethan in Methanol bei 0° (E. SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, LÜBKE, *B.* **55**, 2105). — Öl. $Kp_{0,42}$: 110—111°.

6. ***1-Methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(2), p-Menthandiol-(2.8)*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC{<}{\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ CH(OH) \cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$.

a) ***Linksdrehendes p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt 155—156°*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC{<}{\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ CH(OH) \cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ (vgl. E I 375). *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von d-Caron bei Gegenwart von kolloidalem Platin und Palladium in Eisessig unter 2 Atm. Druck (IYER, SIMONSEN, *Soc.* **1926**, 2052). — Prismen (aus Essigester). F: 155—156°. $[\alpha]_D^{20}$: —40° (Chloroform).

b) ***Derivat eines p-Menthandiols-(2.8) von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

1.6-Dichlor-1-methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(2), 1.6-Dichlor-p-menthandiol-(2.8), Pinolhydratdichlorid, Sobreroldichlorid $C_{10}H_{18}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot ClC{<}{\begin{smallmatrix}CH(OH) \cdot CH_2\\ CHCl-CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ (H 748). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von schwach rechtsdrehendem α-Pinen mit einer sehr verdünnten wäßrigen Lösung von unterchloriger Säure (HENDERSON, MARSH, *Soc.* **119**, 1493, 1496). Bei der Einw. von Chlor auf inakt. Sobrerol (Pinolhydrat) in Chloroform (H., M.). — Prismen (aus Äther). F: 139—140°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Äther, fast unlöslich in Petroläther; ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung. — Liefert beim Behandeln mit 2 Mol 1%iger Kalilauge Pinoloxyd und inaktives 6-Chlor-2.8-oxido-p-menthanol-(1) (Syst. Nr. 2381); bei der Einw. von 1 Mol 0,5%iger Kalilauge entsteht dagegen 6-Chlor-1.8-oxido-p-menthanol-(2) (Syst. Nr. 2381). — Das 4-Nitrobenzoat schmilzt bei 175°.

7. ***1-Methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(3), p-Menthandiol-(3.8), Menthoglykol, Isopulegolhydrat*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC{<}{\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ CH_2 \cdot CH(OH)\end{smallmatrix}}{>}CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$.

Die sterische Einheitlichkeit der nachstehend beschriebenen Präparate ist ungewiß.

a) Höherschmelzendes Menthoglykol (H 748; E I 375). Zur Bildung durch Einw. von verd. Schwefelsäure auf d-Citronellal nach BARBIER, LÉSER (*C. r.* **124** [1897], 1309) vgl. DOEUVRE, *Bl.* [4] **53** [1933], 28. — F: 80—81°; Kp_{14}: 148—150°; $[\alpha]_D^{19}$: +3,5° (D.).

b) Niedrigerschmelzendes Menthoglykol. Als solches formulieren GRIGNARD, DOEUVRE (*C. r.* **187**, 272) die E I 376 beschriebene Dioxy-Verbindung $C_{10}H_{20}O_2$ von ungewisser

Konstitution (vgl. PRINS, *Chem. Weekb.* **14**, 628; *C.* **1917** II, 289) — *B.* Neben geringen Mengen anderer Produkte beim Behandeln von d-Citronellal mit 5%iger oder 20%iger Schwefelsäure bei 25—30° (HORIUCHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 182; *C.* **1928** II, 1326) oder mit verd. Essigsäure bei ca. 0° (G., D., *C. r.* **187**, 272). In geringer Menge beim Behandeln von Isopulegol mit 20%iger Schwefelsäure bei 15° (H., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 192). — F: 65—66°; Kp_3: 115—118° (G., D.). F: 62°; Kp_{15}: 147,5°; D_4^{20}: 0,9833; n_D^{20}: 1,4710; $[\alpha]_D$: +37′ (H., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 182). — Gibt beim Behandeln mit 10%iger Schwefelsäure geringe Mengen Isopulegol (G., D., *C. r.* **187**, 273; D., *Bl.* [4] **53** [1933], 29). Bei der Einw. von 50%iger Schwefelsäure bei 12° entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (E II 5, 110 Artikel 45); dieser wird auch beim Erhitzen von Menthoglykol mit Kaliumdisulfat neben Diisopulegyläther (S. 71) gebildet (H., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 194; *C.* **1928** II, 1326).

8. ***1-Methyl-1-[α-oxy-isobutyl]-cyclopentanol-(3)*** $C_{10}H_{20}O_2$ = $HO\cdot HC\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ $>C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-1-isobutyryl-cyclopentanon-(3) mit Natrium und Alkohol (NAMETKIN, CHOCHRJAKOWA, *J. pr.* [2] **108**, 38; Ж. **54**, 165, 167). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{11}: 151—152°. $[\alpha]_D$: +44,5° (Alkohol; p = 11). — Liefert bei der Destillation im Vakuum oder besser bei kurzer Behandlung mit 50%iger Schwefelsäure bei 50—60° das Oxyd der obenstehenden Formel.

H_2C—CH——O
| CH_2 |
H_2C—$C(CH_3)$—CH·$CH(CH_3)_2$

Diacetat $C_{14}H_{24}O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Aufbewahren von 1-Methyl-1-[α-oxy-isobutyl]-cyclopentanol-(3) mit Acetylchlorid bei Zimmertemperatur (NAMETKIN, CHOCHRJAKOWA, *J. pr.* [2] **108**, 38; Ж. **54**, 166). — Bewegliche, fast geruchlose Flüssigkeit. Kp_{12}: 152—153°. D_4^{20}: 1,0189. n_D^{20}: 1,4530.

9. ***1.2.2-Trimethyl-1.3-bis-oxymethyl-cyclopentan*** $C_{10}H_{20}O_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 $>C<$ CH_3 / $CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Camphersäure]-α-methylester mit Natrium und Alkohol auf ca. 140° (ÖSTLING, *Öf. Fi.* **57** A, Nr. 7, S. 14; *C.* **1921** III 105). Aus [d-Camphersäure]-dimethylester bei der Einw. von Natrium und Isoamylalkohol (FRANKE, GIGERL, *M.* **49**, 12). Beim Erwärmen von α-Campholid mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad (Ö.; RUPE, JÄGGI, *Helv.* **3**, 666). In geringer Menge beim Erhitzen von [d-Camphersäure]-anhydrid mit Natrium und Isoamylalkohol (Ö.). — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). F: 137° (F., G.), 130° (R., J.), 126—127° (Ö.). Kp_{12}: 151—154° (R., J.) $[\alpha]_D^{20}$: +64,1° (Alkohol) (Ö., *C.* **1921** III, 106). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin (R., J.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat d-Camphersäure (Ö., *C.* **1921** III, 106). Bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf ca. 140° entsteht das Anhydrid der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 2363) (Ö.). Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid-Ammoniak im Rohr auf 150—160° Camphidin (R., J., *Helv.* **3**, 668). Setzt sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Salzsäure nicht um (F., G., *M.* **49**, 12, 19).

H_2C—CH——CH_2
| $C(CH_3)_2$ >O
H_2C—$C(CH_3)$—CH_2

10. ***Dioxy-Verbindung*** $C_{10}H_{20}O_2$ ***von ungewisser Konstitution*** (E I 376). Ist als niedrigerschmelzendes Menthoglykol (S. 755) erkannt worden (GRIGNARD, DOEUVRE, *C. r.* **187**, 272; vgl. PRINS, *Chem. Weekb.* **14**, 628; *C.* **1917** II, 289).

7. Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{22}O_2$.

1. ***1.2.2-Trimethyl-1-oxymethyl-3-[β-oxy-äthyl]-cyclopentan, Homocamphersäureglykol*** $C_{11}H_{22}O_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 $>C<$ CH_3 / $CH_2\cdot OH$. *B.* Neben 1.2.2-Trimethyl-3-[β-oxy-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) und deren Äthylester beim Erhitzen von Homocamphersäurediäthylester oder besser von Homocamphersäure-α-äthylester-β-phenylester mit Natrium und Alkohol (PALFRAY, *C. r.* **174**, 1236; *A. ch.* [9] **20**, 333). — Krystalle (aus Äther). F: 63—63,5°. Kp_{22}: 177—178° (korr.). $[\alpha]_D^{18}$: +81,5° (Alkohol; c = 6). Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, fast unlöslich in siedendem Benzol. — **Bis-phenylurethan** $C_{25}H_{32}O_4N_2$. F: 115—115,5°.

Diacetat $C_{15}H_{26}O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_5H_6(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid und Pyridin auf Homocamphersäureglykol in Benzol (PALFRAY, *C. r.* **174**, 1237; *A. ch.* [9] **20**, 338). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{13}: 182—183°. $[\alpha]_D^{18}$: +52,4° (Alkohol; c = 13).

2. ***1.1.2.5-Tetramethyl-2-[α.β-dioxy-äthyl]-cyclopentan, α-[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl-(1)]-äthylenglykol, Campholglykol*** $C_{11}H_{22}O_2$, Formel I. *B.* Neben 1.2.2.3-Tetramethyl-1-acetyl-cyclopentan bei der Reduktion von Camphoylcarbinol-acetat (Formel II) mit Natrium oder Natriumamalgam in Alkohol (RUPE, PERRET, *Helv.* **9**, 100). — Nadeln von schwach terpenartigem Geruch (aus verd. Alkohol). F: 108°. Kp_9: 146°. D_4^{20}: 0,8863. $[\alpha]_D^{20}$: +47,6° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Benzol: R., P., *Helv.* **9**, 102. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Löst sich langsam in kalter, ziemlich rasch in warmer 10%iger Alkalilauge. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert bei vorsichtigem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,36) Camphoylcarbinol. Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht das Diacetat, bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin das Monobenzoat.

I. H_2C——CH_2 \ C / CH_3; $CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / C \ $CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$

II. H_2C——CH_2 \ C / CH_3; $CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / C \ $CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

Diacetat $C_{15}H_{26}O_4 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Orangegelbes Öl von angenehm terpenartigem Geruch. Kp_9: 205—207° (RUPE, PERRET, *Helv.* **9**, 102). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

8. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{24}O_2$.

1. ***1.2-Bis-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexan*** $C_{12}H_{24}O_2 = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH}$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Hexahydrophthalsäure-diäthylester mit Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther (WIELAND, SCHLICHTING, v. LANGSDORFF, *H.* **161**, 77). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104°. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure 1.1.3.3-Tetramethyl-hexahydrophthalan.

2. ***1-Methyl-3-[β-oxy-äthyl]-4-isopropyl-cyclohexanol-(4), β-[4-Oxy-p-menthyl-(3)]-äthylalkohol*** $C_{12}H_{24}O_2$ = $(CH_3)_2CH$, HO > C < $CH(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CH_2$, CH_2——CH_2 > $CH\cdot CH_3$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Bei der Reduktion des bei 114—115° schmelzenden Lactons der [4-Oxy-p-menthyl-(3)]-essigsäure (Syst. Nr. 2460) mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* **465**, 57, 71). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 94°. Kp_{10}: 144—146°. $[\alpha]_D^{20}$: +9,7° (Pyridin; p = 23). Schwer löslich in Wasser. — Spaltet bei Einw. von Schwefelsäure Wasser ab unter Bildung eines nicht näher beschriebenen Oxyds.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Neben einem bei ca. 70° schmelzenden, schwächer drehenden Stereoisomeren bei der Reduktion des flüssigen Lactons der [4-Oxy-p-menthyl-(3)]-essigsäure (Syst. Nr. 2460) mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* **465**, 57, 72). — Nadeln (aus Äther). F: 108°. Kp_{10}: 163—166°. $[\alpha]_D^{18}$: +20° (Pyridin; p = 18). — Liefert beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure auf 100° das Oxyd $CH_3\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2$ > O, $H_2C\cdot CH_2\cdot C[CH(CH_3)_2]$ /.

9. 1-Methyl-4-isopropyl-3-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(3) $C_{13}H_{26}O_2$=

$(CH_3)_2C(OH)$, HO > C < CH_2——$CH(CH_3)$, $CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2$ > CH_2. *B.* Bei längerer Belichtung einer Lösung von Menthol in Aceton (SCAGLIARINI, SALADINI, *G.* **58**, 138). — Kp_{15}: 197—200°. D: 0,95.

2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. 1-[β-Oxy-äthyl]-cyclohexen-(1)-ol-(5 oder 3) $C_8H_{14}O_2$ =

H_2C < CH_2——CH, $CH(OH)\cdot CH_2$ > $C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ oder H_2C < $CH(OH)\cdot CH$, CH_2——CH_2 > $C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

5 (oder 3)-Isoamyloxy-1-[β-oxy-äthyl]-cyclohexen-(1) $C_{13}H_{24}O_2 = C_5H_{11}\cdot O\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von 5(oder 3)-Isoamyloxy-cyclohexen-(1)-essigsäure-(1)-äthylester mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, *A.* **462**, 292). — Dickes Öl. Kp_{11}: 162°. D_4^{20}: 0,951; n_D^{20}: 1,474. — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platin oder Palladium in Methanol Isoamyl-[3-äthyl-cyclohexyl]-äther und β-[3-Isoamyloxy-cyclohexyl]-äthylalkohol.

2. Dioxy-Verbindungen $C_9H_{16}O_2$.

1. ***Bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(2.6)*** $C_9H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Tricyclononandiol (S. 762) bei der Reduktion von Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6) mit Natriumamalgam in Wasser bei 20—25° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **104**, 163, 185). — Krystalle (aus Methanol oder Essigester). F: 219°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Essigester und Aceton, unlöslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Gibt mit konz. Schwefelsäure in Alkohol eine rotviolette, in Acetanhydrid eine blaue Färbung. — Wird durch Chromessigsäure bei 30° zu Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6) oxydiert. Liefert bei der Destillation mit 38%iger Schwefelsäure Bicyclo-[1.3.3]-nonen-(2)-ol-(6).

H₂C—CH—CH·OH
H₂C CH₂ CH₂
HO·HC—CH—CH₂

Diacetat $C_{13}H_{20}O_4 = C_9H_{14}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(2.6) mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **104**, 186). Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Bicyclo-[1.3.3]-nonadien-(2.6)-diol-(2.6)-diacetat in Gegenwart von Platinschwarz (M., *J. pr.* [2] **104**, 182). — Krystalle. F: 35°. Kp_{17}: 173—174°.

2. ***2.3-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptandiol-(2.3), Santenglykol*** $C_9H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 751). *B.* Entsteht wahrscheinlich beim Behandeln von 3-Acetoxymercuri-2.3-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2) (Syst. Nr. 2350) mit Schwefelwasserstoff (DEUSSEN, *J. pr.* [2] **114**, 112). — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 0° geringe Mengen Camphenilon und andere Produkte (J. PALMÉN, III. Nordiska Kemistmötet [Helsingfors 1926], S. 200; *C.* **1929** I, 1446).

H₂C—CH—C(CH₃)·OH
CH₂
H₂C—CH—C(CH₃)·OH

3. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexen-(1)-ol-(6), p-Menthen-(1)-diol-(6.8)*** $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C{<}{CH(OH)\cdot CH_2 \atop CH\text{———}CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

a) Aktive p-Menthen-(1)-diole-(6.8), Sobrerole (H 752; E I 377). Vorkommen eines linksdrehenden Sobrerols in französischem Terpentinöl: DUPONT, *A. ch.* [10] **1**, 232. — Zur Bildung durch Hydratation von Pinenoxyd (Syst. Nr. 2364) nach PRILESHAJEW (*B.* **42** [1909], 4814) vgl. P., WERSCHUK, Ж. **61**, 448, 454, 462; *C.* **1929** II, 2556. — F: 150° (P., W.). — Beim Erwärmen von (optisch-aktivem?) Sobrerol mit Wasser im Rohr auf 120—130° bilden sich kleine Mengen Pinol (P., W.).

b) Inaktives p-Menthen-(1)-diol-(6.8), inaktives Sobrerol, Pinolhydrat (H 752; E I 377). *B.* Neben anderen Produkten aus inaktivem Pinenoxyd (Syst. Nr. 2364) beim Erwärmen mit Wasser im Rohr auf 108—118° (NAMETKIN, JARZEWA, Ж. **55**, 524; *C.* **1925** II, 715) oder beim Behandeln mit feuchtem Kohlendioxyd oder verdünnten anorganischen oder organischen Säuren (PRILESHAJEW, WERSCHUK, Ж. **61**, 465; *C.* **1929** II, 2556). — F: 129—130° (P., W.), 129,5—130° (N., J.). — Bei der Einw. von Chlor in Chloroform entsteht Pinolhydratdichlorid (S. 755) (HENDERSON, MARSH, *Soc.* **119**, 1493, 1496).

2. ***1-Oxymethyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexen-(1), p-Menthen-(1)-diol-(7.8)*** $C_{10}H_{18}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht neben anderen Produkten bei der Hydratation von β-Pinenoxyd mit feuchtem Kohlendioxyd (PRILESHAJEW, WERSCHUK, Ж. **61**, 456; *C.* **1929** II, 2556; vgl. PRI., PROKOPTSCHUK, *Ž. obšč. Chim.* **3**, 866; *C.* **1934** II, 2386). — Krystalle (aus Äther). F: 65—65,5°. Kp_{12}: 202—208°. Sehr leicht löslich in Wasser, Äther und Aceton. — Wird durch Permanganat sehr leicht oxydiert. Nimmt zwei Atome Brom auf. Bei der Behandlung mit verd. Schwefelsäure entsteht ein öliger Aldehyd(?).

3. ***1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexandiol-(1.2), p-Menthen-(8(9))-diol-(1.2),*** Limonen-1.2-glykol $C_{10}H_{18}O_2 = {HO \atop CH_3}{>}C{<}{CH_2\text{——}CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C{<}{CH_2 \atop CH_3}$ (H 753). Diese Konstitution kommt auch der H 753 als p-Menthen-(1)-diol-(8.9) beschriebenen Verbindung zu; zur Konstitution des Ausgangsmaterials (Limonenoxyd) vgl. MEERWEIN, *J. pr.* [2] **113**, 14. — *B.* Neben anderen Produkten bei mehrtägiger Einw. von Wasserstoffperoxyd auf d-Limonen in Eisessig (SWORD, *Soc.* **127**, 1632). Beim Schütteln von Limonenoxyd (aus d-Limonen) mit 1%iger Schwefelsäure (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **113**, 20). — Wasserhaltige Blättchen (aus Wasser); lösungsmittelfreie Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 72,5—73° (M.), 67,5° (S.). 1 Tl. löst sich in ungefähr 10 Tln. Wasser; ist in Alkohol und Äther noch leichter löslich als in Wasser (S.). — Geschwindigkeit der Oxydation mit Benzopersäure in Chloroform bei 0°: M., *J. pr.* [2] **113**, 16, 29. Wird in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol zu p-Menthandiol-(1.2) hydriert (M., *J. pr.* [2] **113**, 20).

4. ***1.1'-Dioxy-dicyclopentyl*** $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ | \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} > C(OH)—(HO)C < \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$ (H 753; E I 377). *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von Cyclopentanon mit Natrium in feuchtem Äther im Kohlendioxyd-Strom bei 5° (ZELINSKY, SCHUIKIN, *B.* **62**, 2183; Ж. **61**, 2248). — F: 107—108°.

5. ***2.3-Dioxy-dekahydronaphthalin, 2.3-Dioxy-dekalin, Dekalin-diol-(2.3)***, β-Naphthandiol $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH \end{matrix}$.

a) Bei 160° schmelzendes β-Naphthandiol (H 753). Ist als Derivat des trans-Dekalins aufzufassen (GANAPATHI, *B.* **72** [1939], 1381; vgl. BORSCHE, LANGE, *A.* **434**, 221).

b) Bei 141° schmelzendes β-Naphthandiol (H 754). Ist als Derivat des trans-Dekalins aufzufassen (BORSCHE, LANGE, *A.* **434**, 221; GANAPATHI, *B.* **72** [1939], 1381; vgl. HÜCKEL, NAAB, *A.* **502** [1933], 152).

6. ***9.10-Dioxy-dekahydronaphthalin, 9.10-Dioxy-dekalin, Dekalin-diol-(9.10)*** $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$. trans-Form [1]). Zur Konstitution vgl. HÜCKEL, NAAB, *A.* **502** [1933], 154. — *B.* Beim Behandeln von 9.10-Oxido-dekalin mit wäßr. Überchlorsäure (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **474**, 143). Über Bildung durch Hydratation von 9.10-Oxido-dekalin vgl. a. NAMETKIN, GLAGOLEW, *B.* **62**, 1572; Ж. **61**, 539. — Lösungsmittelhaltige Krystalle (aus Petroläther). F: 96° (H., NAAB, *A.* **502**, 154). — Liefert mit sehr verd. Schwefelsäure im Rohr bei 150° 1.2.3.4.6.7 (oder 1.2.3.5.6.7)-Hexahydro-naphthalin (E II **5**, 330) (N., G.); beim Aufbewahren in konz. Schwefelsäure entsteht 1.1-Tetramethylen-cyclohexanon-(2) (HÜCKEL, Mitarb.).

Diacetat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von trans-9.10-Dioxy-dekalin mit Acetylchlorid in Petroläther (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **474**, 144; H., NAAB, *A.* **502** [1933], 154). — F: 169° (H., Mitarb.).

7. ***3.7.7-Trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptandiol-(3.4). Carandiol-(3.4)***, Δ^3-Carenglykol $C_{10}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix} HO \\ CH_3 \end{matrix} > C—CH_2—CH \\ HO\cdot HC—CH_2—CH > C(CH_3)_2$$

a) Niedrigerschmelzende rechtsdrehende Form (von PILLAY, SIMONSEN, *Soc.* **1928**, 360 als d-Caren-α-glykol bezeichnet). *B.* Durch Oxydation von d-Δ^3-Caren mit kalter alkalischer Permanganat-Lösung, neben anderen Produkten (SIMONSEN, *Soc.* **117**, 576; KRESTINSKI, SSOLODKI, *Ž. prikl. Chim.* **2**, 350; *C.* **1929** II, 2384). — Nadeln. F: 71° (KR., SS.), 69—70° (SI.). Kp_{42}: 166—167° (SI.). $[\alpha]_D$: +16,1° (Chloroform) (SI.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (SI.). — Reagiert leicht mit Bromwasserstoff; reagiert nicht mit Phthalsäureanhydrid (SI.).

b) Höherschmelzende inaktive Form (von PILLAY, SIMONSEN, *Soc.* **1928**, 360 als d-Caren-β-glykol bezeichnet). *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Wasserstoffperoxyd auf d-Δ^3-Caren in Eisessig anfangs bei 40°, später bei 60°, neben einem linksdrehenden Gemisch von stereoisomeren Formen (PILLAY, SIMONSEN, *Soc.* **1928**, 362). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser oder Petroläther). Schmilzt wasserhaltig bei 75°, wasserfrei bei 90—91°. Kp_{18}: 147—150°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther. Die Lösungen in Alkohol und Chloroform sind optisch inaktiv. — Bei längerem Erwärmen mit 5%iger Schwefelsäure erhält man linksdrehendes Carenoxyd, Cymol und sehr wenig (als Semicarbazon isoliertes) 3.7.7-Trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanon-(4) (?). — Saures Phthalat $C_{18}H_{22}O_5$. F: 191—192°.

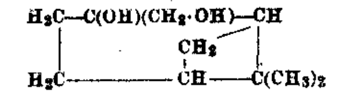
8. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptandiol-(2.3), Pinandiol-(2.3), Pinocarveolhydrat*** $C_{10}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$$HO\cdot HC—C(CH_3)(OH)—CH \\ H_2C \\ H_2C——CH—C(CH_3)_2$$

Dimeres Pinocarveolhydrat $C_{20}H_{36}O_4$. Die Konstitution ist unbekannt; das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Bei mehrstündiger Behandlung von linksdrehendem Pinocarveol mit 10%iger Schwefelsäure (H. SCHMIDT, *B.* **62**, 2948). — Prismen (aus Wasser). F: 190—191° (SCH., *B.* **63** [1930], 1131). Sublimierbar (SCH., *B.* **62**, 2948). $[\alpha]_D$: —30,2° (Alkohol; p = 10) (SCH., *B.* **62**, 2948).

---

[1]) Die cis-Form wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von CRIEGEE (*A.* **522** [1936], 82, 93) dargestellt.



9. ***6.6-Dimethyl-2-oxymethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2), β-Pinenglykol, Nopinenglykol*** $C_{10}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 754). Zur Bildung durch Oxydation von β-Pinen mit Permanganat vgl. BRUS, *C. r.* **179**, 502. — F: 75—76°.

$H_2C—C(CH_3)—CH·OH$ | $C(CH_3)_2$ | $HO·HC—CH——CH_2$

10. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptandiol-(2.5), Camphandiol-(2.5),*** p-Dioxy-camphan $C_{10}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von rechtsdrehendem 5-Oxy-campher mit Natriumamalgam in Wasser bei 50—60° (ISHIDATE, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 78; *C.* **1928** II, 654) oder von rechtsdrehendem 6-Oxy-epicampher mit Natrium und siedendem Alkohol (BREDT, GOEB, *J. pr.* [2] **101**, 279, 290). — Krystalle. F: 233—234° (B., G.; I.). $[\alpha]_D^{18}$: +31,6° (I.). Leicht löslich in Wasser (LEO, *Ar. Pth.* **108**, 136; *C.* **1924** II, 1825). — Physiologische Wirkung: LEO.

2.5-Diacetoxy-camphan $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(O·CO·CH_3)_2$. *B.* Aus Camphandiol-(2.5) und Acetanhydrid bei 140° (BREDT, GOEB, *J. pr.* [2] **101**, 290). — Dickflüssiges Öl. Kp_{16}: 151,5°.

$H_2C—C(CH_2·OH)—CH·OH$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—CH———CH_2$

11. ***7.7-Dimethyl-1-oxymethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), Camphandiol-(2.10),*** β.ω-Dioxy-camphan $C_{10}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2.10-Dichlor-camphan mit Silberoxyd in verd. Alkohol, neben einer Verbindung $C_{10}H_{16}O$ (E II **5**, 65) (KOMPPA, *B.* **62**, 1370). — Öl.

$H_2C—C(CH_3)—CH·OH$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—CH———C(CH_3)·OH$

4. **1.3.7.7-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptandiol-(2.3), 3-Methyl-camphandiol-(2.3), Allomethylbornylenglykol** $C_{11}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus rechtsdrehendem 2-Oxy-epicampher und Methylmagnesiumjodid in Äther (BREDT, *J. pr.* [2] **121**, 168; vgl. B., BREDT-SAVELSBERG, *B.* **62**, 2214). — Krystalle (aus Ligroin). F: 163—164° (B.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (B.). — Spaltet bei der Einw. von verd. Schwefelsäure Wasser ab unter Bildung eines campherartig riechenden, ungesättigten Öls vom Siedepunkt 217—218° (B.).

5. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{22}O_2$.

1. ***1.2-Dioxy-dicyclohexyl-(1.1'), 1-Cyclohexyl-cyclohexandiol-(1.2)*** $C_{12}H_{22}O_2 = H_2C<\substack{CH_2·CH_2\\CH_2·CH_2}>CH—(HO)C<\substack{CH(OH)·CH_2\\CH_2——CH_2}>CH_2$.

a) 1-Cyclohexyl-cyclohexan-cis-diol-(1.2). *B.* Als Hauptprodukt bei der Oxydation von 1-Cyclohexyl-cyclohexen-(1) mit Permanganat bei —40°, neben wenig 1-Cyclohexyl-cyclohexan-trans-diol-(1.2) (BÖESEKEN, *B.* **56**, 2411). — F: 122—123°. — Gibt eine Acetonverbindung.

b) 1-Cyclohexyl-cyclohexan-trans-diol-(1.2). *B.* Aus 1-Cyclohexyl-cyclohexen-(1)-oxyd durch Kochen mit 0,05 n-Schwefelsäure (BÖESEKEN, *B.* **56**, 2411). In geringer Menge bei der Oxydation von 1-Cyclohexyl-cyclohexen-(1) mit Permanganat bei —40°, neben 1-Cyclohexyl-cyclohexan-cis-diol-(1.2). — F: 142°. — Gibt keine Acetonverbindung.

$H_2C—C(CH_3)—CH·OH$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—CH———CH·CH_2·CH_2·OH$

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[β-oxy-äthyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 3-[β-Oxy-äthyl]-camphanol-(2), β-[2-Oxy-camphanyl-(3)]-äthylalkohol*** $C_{12}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Campher-carbonsäure-(3)-essigsäure-(3)-dimethylester mit Natrium in Alkohol auf 140°, neben anderen Produkten (PALFRAY, *A. ch.* [9] **20**, 372). — Öl. Kp_1: 159,5°; Kp_3: 177—180°; Kp_{14}: 195—198°. $[\alpha]_D^{18}$: +19,6° (Alkohol; c = 5). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Ligroin.

$H_2C—C(CH_3)—C(CH_3)·OH$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—CH———C(CH_3)·OH$

3. ***1.2.3.7.7-Pentamethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptandiol-(2.3), 2.3-Dimethyl-camphandiol-(2.3)*** $C_{12}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 756). Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure eine Oxo-Verbindung, deren Semicarbazon bei 234° bis 235° schmilzt (PALMÉN, III. Nordiska Kemistmötet [Helsingfors 1926], 202; *C.* **1929** I, 1446).

6. Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{24}O_2$.

$H_2C—C(CH_3)—CH·OH$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—CH———CH·CH_2·CH_2·CH_2·OH$

1. ***1.7.7-Trimethyl-3-[γ-oxy-propyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 3-[γ-Oxy-propyl]-camphanol-(2),*** Trimethylenbornylglykol $C_{13}H_{24}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von d-Campher-[β-propionsäure]-(3)-äthylester oder weniger gut von β-[d-Campheryliden-(3)]-propionsäure-äthylester mit Natrium und siedendem Alkohol (RUPE,

TSCHOPP, *Helv.* **8**, 354). — Nadeln (aus Benzin). F: 76°. Kp_{10}: 176—177°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Alkohol, löslich in Benzin und Benzol. — Bei der Einw. von Phosphortribromid, zuletzt auf dem Wasserbad entsteht 3-[γ-Brom-propyl]-borneol. Liefert bei der Destillation mit verd. Schwefelsäure die Verbindung $C_8H_{14}\langle{}^{CH—O—CH_2}_{CH\cdot CH_2\cdot CH_2}$ (Syst. Nr. 2364).

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[α-oxy-isopropyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 3-[α-Oxy-isopropyl]-camphanol-(2), 3-[α-Oxy-isopropyl]-borneol*** $C_{13}H_{24}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerer Belichtung einer Lösung von Borneol in Aceton (SCAGLIARINI, SALADINI, *G.* **53**, 138). — Kp_{20}: 160°. D: 0,99.

$H_2C—C(CH_3)—CH\cdot OH$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$

7. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{26}O_2$.

1. ***1.1'-Dioxy-dicycloheptyl-(1.1'), Suberonpinakon*** $C_{14}H_{26}O_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}{>}C(OH)\cdot(HO)C{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$ (H 756). F: 78° (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **186**, 767). — Gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit Oxalsäure-Lösung oder verd. Schwefelsäure auf 125° 1.1-Hexamethylen-cyclooctanon-(2) und $\Delta^{1.1'}$-Dicycloheptenyl.

2. ***1.1-Bis-[4-oxy-cyclohexyl]-äthan*** $C_{14}H_{26}O_2$ = $\left[HO\cdot HC{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}{>}CH\right]_2CH\cdot CH_3$. Wahrscheinlich Gemisch von Stereoisomeren. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan in Gegenwart von Nickel bei 230° unter Druck ohne Lösungsmittel oder in Isoamylalkohol (v. BRAUN, *A.* **472**, 79). — Krystallpulver. Schmilzt zwischen 140° und 146°. Kp_{12}: 230°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 1.1-Bis-[4-oxo-cyclohexyl]-äthan.

3. ***1.2-Dioxy-1.1-dicyclohexyl-äthan, α.α-Dicyclohexyl-äthylenglykol*** $C_{14}H_{26}O_2 = (C_6H_{11})_2C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

α.α-Dicyclohexyl-äthylenglykol-α'-äthyläther, Äthoxymethyl-dicyclohexyl-carbinol $C_{16}H_{30}O_2 = (C_6H_{11})_2C(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Äthoxyessigsäureäthylester in Äther, neben anderen Produkten (VENUS-DANILOWA, *B.* **61**, 1956; Ж. **61**, 60). — Krystalle (aus 75%igem Alkohol). F: 53°. Kp_{18}: 181°; Kp_9: 170° bis 171°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther, Methanol und Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit krystallisierter Oxalsäure im Kohlendioxyd-Strom auf 112° bis 118° Dicyclohexylacetaldehyd und wenig Dicyclohexylessigsäure.

4. ***Camphorosmol*** $C_{14}H_{26}O_2 = C_{14}H_{24}(OH)_2$. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt. — *V.* Findet sich in den oberirdischen Teilen von Camphorosma monspeliacum L. (MAZZA, SPAGNOLO, *Rend. Accad. Sci. fis. Napoli* [3a] **34**, 53; *C.* **1929** I, 1832). — Gelbliches Pulver. F: 74—75°. Ist optisch inaktiv.

Diacetat $C_{18}H_{30}O_4 = C_{14}H_{24}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 80° (MAZZA, SPAGNOLO, *Rend. Accad. Sci. fis. Napoli* [3a] **34**, 53; *C.* **1929** I, 1832).

8. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{28}O_2$.

1. ***2.2-Bis-[4-oxy-cyclohexyl]-propan, Dimethyl-bis-[4-oxy-cyclohexyl]-methan*** $C_{15}H_{28}O_2$ = $\left[HO\cdot HC{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}{>}CH\right]_2C(CH_3)_2$. Gemisch von Stereoisomeren. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 2.2-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan bei Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 260° und 50 Atm. Druck (v. BRAUN, *A.* **472**, 68) oder in Gegenwart von kolloidalem Palladium ohne Lösungsmittel bei etwa 50° (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 442887; *C.* **1927** II, 168; *Frdl.* **15**, 1739). — Zähflüssiges, maiglöckchenartig riechendes Öl (Chem. Fabr. SCHERING). Erstarrt zu einer glasartigen Masse (v. B.). Kp_{14}: 230—234° (v. B.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 2.2-Bis-[4-oxo-cyclohexyl]-propan (v. B.).

2. ***4.6-Dioxy-1.6-dimethyl-4-isopropyl-dekahydronaphthalin, 4.6-Dioxy-1.6-dimethyl-4-isopropyl-dekalin, Cadinenglykol*** $C_{15}H_{28}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Cadinen-bis-hydrochlorid (F II 5, 74) mit Silberacetat in Eisessig auf 70° und Erhitzen des erhaltenen gelben Öls mit methylalkoholischer Kalilauge (HENDERSON, ROBERTSON, *Soc.* **125**, 1994). — Prismen (aus Äther). F: 194—195°. Sublimiert beim Erhitzen über den

CH_3 / $H_2C—CH_2—CH—CH—CH_2$ / $HO, CH_3{>}C—CH_2—CH—C—CH_2$ / HO / $CH(CH_3)_2$

Schmelzpunkt. Fast unlöslich in Petroläther, ziemlich leicht löslich in Äther und Wasser, leicht in Methanol und Alkohol.

3. *β-Caryophyllenglykol* $C_{15}H_{28}O_2 = C_{15}H_{26}(OH)_2$. *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von Silberacetat auf β-Caryophyllen-bis-hydrochlorid (E II **5**, 75) in Eisessig und folgende Verseifung (HENDERSON, ROBERTSON, KERR, *Soc.* **1926**, 64, 68). — Nadeln (aus Äther). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Entfärbt weder Brom-Lösung noch alkal. Permanganat-Lösung.

β-Caryophyllendichlorhydrin $C_{15}H_{26}O_2Cl_2 = C_{15}H_{24}Cl_2(OH)_2$. Über die Beziehungen zur vorangehenden Verbindung ist nichts bekannt. Zur Konstitution vgl. HENDERSON, ROBERTSON, KERR, *Soc.* **1926**, 66, 69; DEUSSEN, *J. pr.* [2] **120**, 143. — *B.* Durch Einw. einer wäßr. Lösung von Chlorharnstoff und Essigsäure auf β-Caryophyllen in Aceton (HENDERSON, ROBERTSON, KERR, *Soc.* **1926**, 66, 69). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbes Öl. — Gibt bei der Destillation unter 1 mm Druck eine Verbindung $C_{15}H_{24}OCl_2$ (s. u.) (H., R., K.).

Verbindung $C_{15}H_{24}OCl_2$. *B.* Durch Destillation von β-Caryophyllendichlorhydrin unter 1 mm Druck (HENDERSON, ROBERTSON, KERR, *Soc.* **1926**, 66, 69). — Gibt bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig Bernsteinsäure und andere Produkte. Ist gegen Permanganat und Brom beständig. Wird durch siedende 2%ige Schwefelsäure und durch wäßr. Kalilauge nicht angegriffen; beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge entsteht ein nahezu chlorfreies Öl. Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Alkohol wird ungefähr die Hälfte des Chlors abgegeben.

β-Caryophyllendichlorhydrin-monoacetat $C_{17}H_{28}O_3Cl_2 = C_{15}H_{24}Cl_2(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von β-Caryophyllendichlorhydrin mit Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (HENDERSON, ROBERTSON, KERR, *Soc.* **1926**, 69). — Wurde nicht rein erhalten. Flüssigkeit. Kp: 190—200° (unter vemindertem Druck).

9. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{30}O_2$.

1. *1.1'-Dioxy-dicyclooctyl-(1.1'), Cyclooctanonpinakon, Azelaylpinakon* $C_{16}H_{30}O_2 = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{>}C(OH)\cdot(HO)C{<}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{>}CH_2$. Zur Konstitution vgl. RUZICKA, BOEKENOOGEN, *Helv.* **14** [1931], 1319, 1324. — *B.* Neben viel Cyclooctanol bei der Reduktion von Cyclooctanon in Äther mit Natrium und Natriumdicarbonat-Lösung (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **185**, 1203; R., B.). — Prismen (aus Äther). F: 93—94° (R., B.), 84—85° (G., C.).

2. *2.2-Bis-[4-oxy-cyclohexyl]-butan* $C_{16}H_{30}O_2 = \left[HO\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\right]_2C(CH_3)\cdot C_2H_5$. Gemisch von Stereoisomeren. — *B.* Bei der Hydrierung von 2.2-Bis-[4-oxy-phenyl]-butan in Gegenwart von Nickel unter Druck bis zur Aufnahme von 12 Atomen Wasserstoff (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 442887; *C.* **1927** II, 168; *Frdl.* **15**, 1740). — Zähes, angenehm blumenartig riechendes Öl.

10. 2.2-Bis-[4-oxy-3-methyl-cyclohexyl]-propan $C_{17}H_{32}O_2$ = $\left[HO\cdot HC{<}{CH(CH_3)\cdot CH_2 \atop CH_2 \text{———} CH_2}{>}CH\right]_2C(CH_3)_2$.

Gemisch von Stereoisomeren. — *B.* Bei der Hydrierung von 2.2-Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan bei 150—170° in Gegenwart von Nickel unter Druck bis zur Aufnahme von 12 Atomen Wasserstoff (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 442887; *C.* **1927** II, 168; *Frdl.* **15**, 1740). — Zähes Öl von hyazinthenartigem Geruch.

3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. 2.6-Methylen-bicyclo-[0.3.3]-octandiol-(1.5), Tricyclononandiol $C_9H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(2.6) bei der Reduktion von Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6) mit Natriumamalgam in Wasser bei 20—25° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **104**, 185, 191). — Nadeln (aus Essigester, Alkohol oder Wasser). F: 141°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure farblos auf. — Wird durch Chromessigsäure zu Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6) oxydiert. Spaltet mit siedender ca. 70%iger Schwefelsäure anscheinend Wasser ab unter Bildung einer wie Methylcyclohexan riechenden leicht flüchtigen Verbindung. — Bis-phenylurethan $C_{23}H_{24}O_4N_2$. F: 201°.

H_2C—CH———C·OH
H_2C CH_2 CH_2
HO·C—CH———CH_2

Diacetat $C_{13}H_{18}O_4 = C_9H_{12}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Tricyclononandiol und Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **104**, 193). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 121°. — Entfärbt nicht Brom in Tetrachlorkohlenstoff.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$

1. ***6.6-Dimethyl-2-oxymethyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2)-ol-(4), Verbenenglykol*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. J. L. SIMONSEN, The terpenes, Bd. II [Cambridge 1932], S. 186; vgl. a. RUZICKA, TREBLER, *Helv.* **4**, 569 Anm. 1; R., PONTALTI, *Helv.* **7**, 492. — *B.* Beim Behandeln von rechtsdrehendem Verbenendibromid (E II **5**, 102) mit 2%iger Kalilauge, neben anderen Produkten (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **54**, 891). — Prismen (aus Wasser). F: 141°.

```
HC=C(CH2·OH)—CH
|          CH2  |
HO·HC———CH———C(CH3)2
```

2. ***1.2-Dioxy-4.7-methylen-oktahydroinden, 2.5-Methylen-bicyclo-[0.3.4]-nonandiol-(7.8), Dihydrodicyclopentadienglykol*** $C_{10}H_{16}O_2$, Formel I. Zur Konstitution vgl. die bei Dihydrodicyclopentadien (E II **5**, 330) aufgeführte Literatur.

```
I.   H2C—CH—CH———CH2                 II.  H2C—CH—CH·CO2H
     |   CH2 |       >CH·OH                |   CH2 |
     H2C—CH—CH—CH(OH)                      H2C—CH—CH·CH2·CO2H
```

a) ***Dihydrodicyclopentadien-cis-glykol*** $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* Bei längerem Kochen des Diacetats mit 2,5%iger methylalkoholischer Salzsäure (WIELAND, BERGEL, *A.* **446**, 26). — Nadeln (aus Petroläther). F: 80° (W., B.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Wasser (W., B.). — Liefert bei der Einw. von Permanganat in Wasser 3.6-Methylen-hexahydrohomophthalsäure (Formel II) (W., B.; ALDER, STEIN, *A.* **485** [1931], 232, 242).

Diacetat $C_{14}H_{20}O_4 = C_{10}H_{14}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei längerem Kochen von Dihydrodicyclopentadiendibromid (E II **5**, 109) mit überschüssigem Silberacetat in Eisessig (WIELAND, BERGEL, *A.* **446**, 26). — Öl. Kp_{20}: 182—184°.

b) ***Dihydrodicyclopentadien-trans-glykol*** $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dihydrodicyclopentadienoxyd (Syst. Nr. 2365) mit sehr verd. Salzsäure im Rohr auf 150° (WIELAND, BERGEL, *A.* **446**, 27). — Blättchen (aus Petroläther). F: 118° (W., B.). Etwas schwerer löslich in Wasser als die cis-Form (W., B.). — Liefert beim Behandeln mit Permanganat in Wasser 3.6-Methylen-hexahydrohomophthalsäure (Formel II) (W., B.; ALDER, STEIN, *A.* **485** [1931], 232, 242).

3. Cedrenglykol $C_{15}H_{26}O_2 = C_{15}H_{24}(OH)_2$ (H 758).

Nadeln (aus Äther oder Aceton). F: 167,5—168° (GLICHITCH, NAVES, *Chim. et Ind.* **19**, Sonder-Nr., S. 483; *C.* **1928** II, 1447). $[\alpha]_D^{20}$: —27° (Alkohol; p = 5).

4. 6-Oxy-1.1.6.10-tetramethyl-5-[γ-oxy-γ-methyl-δ-pentenyl]-dekahydronaphthalin, Sclareol $C_{20}H_{36}O_2$, Formel III.

Zur Zusammensetzung vgl. JANOT, *C. r.* **192** [1931], 845; *A. ch.* [10] **17** [1932], 22; zur Konstitution vgl. RUZICKA, JA., *Helv.* **14** [1931], 647; JA., *A. ch.* [10] **17**, 96; R., SEIDEL, ENGEL, *Helv.* **25** [1942], 624. —

```
 CH3   CH3                                  CH3   CH3
    >C<   CH    CH2                            >C<   CH    CH2
H2C        CH——     CH2                    H2C        CH——     CH2
|          |          |  CH3               |          |          |  CH3
H2C        C          C<                   H2C        C          C<
   CH2——      ——CH——     OH                   CH2——      ——CH——     OH
           CH3   CH2·CH2·C(CH3)(OH)·CH:CH2             CH3   CH2·CH2·C(CH3)(OH)·CO2H
                 III.                                        IV.
```

V. Bildet den Hauptbestandteil des aus den Blättern von Salvia sclarea L. durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln wie Petroläther erhaltenen Öls (JERMSTAD, *Riechstoffind.* **1927**, 183; *C.* **1927** II, 2722; VOLMAR, JE., *C. r.* **186**, 519; *J. Pharm. Chim.* [8] **7**, 395; *C.* **1928** II, 821). — Nadeln oder Prismen (aus Petroläther). F: 104—105°; Kp_1: 182° (JE., *Riechstoffind.* **1927**, 183; V., JE., *C. r.* **186**, 783). $[\alpha]_D^{20}$: —6,2° (Alkohol; c = 4) (JE., Dissert. [Straßburg 1927], S. 70; zit. bei JA., *A. ch.* [10] **17**, 19). Löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien (V., JE., *C. r.* **186**, 783).

Bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton entstehen α-Oxy-α-methyl-γ-[2-oxy-2.5.5.9-tetramethyl-dekahydronaphthyl-(1)]-buttersäure (Sclareolsäure, Formel IV auf S. 763; Syst. Nr. 1101), 6-Oxy-1.1.6.10-tetramethyl-5-[γ-oxo-butyl]-dekahydronaphthalin (Formel V;

V. CH_3, CH_3, C, H_2C, CH, CH_2, CH_2, H_2C, CH_2, C, CH, C, CH_3, OH, CH_3, $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

VI. CH_3, CH_3, C, H_2C, CH, CH_2, CH_2, H_2C, CH_2, C, C, $C \cdot CH_3$, O, CH_3, $CH_2 \cdot CO$

Syst. Nr. 740) und andere Produkte (JERMSTAD, *Riechstoffind.* **1927**, 183; VOLMAR, JE., *C. r.* **186**, 784; JANOT, *A. ch.* [10] **17**, 78; RUZICKA, JA., *Helv.* **14**, 647; R., SEIDEL, ENGEL, *Helv.* **25**, 624). Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure das Lacton der 6-Oxy-1.1.6.10-tetramethyl-dekahydronaphthalin-essigsäure-(5) (Formel VI; Syst. Nr. 2461) (JE., *Riechstoffind.* **1927**, 183; V., JE., *C. r.* **186**, 785; JA., *A. ch.* [10] **17**, 92; R., JA., *Helv.* **14**, 650; R., S., E., *Helv.* **25**, 630). Nimmt etwa 4 Atome Brom auf (JERMSTAD, *Riechstoffind.* **1927**, 183; *C.* **1927** II, 2722; V., JE., *C. r.* **186**, 184; vgl. JA., *A. ch.* [10] **17**, 27). Über Acetylierung, Benzoylierung und Einw. von Phenylisocyanat vgl. V., JE., *C. r.* **186**, 184; JA., *A. ch.* [10] **17**, 36. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote, mit Acetanhydrid + konz. Schwefelsäure eine grüne, mit Trichloressigsäure in Chloroform eine rote Färbung (V., JE., *C. r.* **186**, 184). [BEHRLE]

4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_6H_6O_2$.

1. ***1.2-Dioxy-benzol, Brenzcatechin*** $C_6H_6O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 759; E I 378).

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

Brenzcatechin findet sich im Äther- oder Petroläther-Extrakt aus dem Pericarp von Semecarpus anacardium Linn. (NAIDU, *J. indian Inst. Sci.* [A] **8**, 136; *C.* **1926** I, 1422). In der bolivianischen Droge Barbasco (Stammpflanze wahrscheinlich Gouania tomentosa) (KELLER, GOTTAUF, *Ar.* **1929**, 384).

Brenzcatechin bildet sich wahrscheinlich bei der Einw. von Aspergillus-Arten auf Chinasäure (BUTKEWITSCH, *Bio. Z.* **145**, 444; **159**, 395). Über Bildung von Brenzcatechin bei der Kultur von Bacillus mesentericus var. niger auf Nährböden, denen Kohlenhydrate, mehrwertige Alkohole oder Tyrosin zugesetzt sind, vgl. MUSCHEL, *Bio. Z.* **131**, 576, 582, 586. — Brenzcatechin entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Phenol bei Gegenwart von Eisen(II)-sulfat in Wasser (MAGIDSON, PREOBRASHENSKI, *Trudy chim.-farm. Inst.* Lfg. **16** [1926], S. 65; *C.* **1928** I, 35; GOLDHAMMER, *Bio. Z.* **189**, 85). Neben Hydrochinon und anderen Produkten bei der Einw. von Natriumperoxyd auf Phenol in schwefelsaurer Lösung, zuletzt bei 50—60° (MAG., *Trudy chim.-farm. Inst.* Lfg. **6** [1923], S. 23; *C.* **1927** II, 2542). Brenzcatechin bildet sich aus Guajacol in nahezu quantitativer Ausbeute beim Erhitzen mit 5%iger Salzsäure auf 150—200° im Autoklaven (Holzverkohlungs-Ind. A.-G., D.R.P. **493198**; *C.* **1930** II, 1021; *Frdl.* **16**, 384), in geringer Menge, neben anderen Produkten bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter 300 mm Druck bei 180° (MARTY, *C. r.* **187**, 48). Neben Guajacol beim Überleiten von Vanillin über Nickel bei 370—390° (MAILHE, *Bl.* [4] **39**, 922). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von Benzoesäure (FICHTER, UHL, *Helv.* **3**, 26) oder Benzonitril (F., GRISARD, *Helv.* **4**, 930) an Platin-Anoden in verd. Schwefelsäure. Geringe Mengen Brenzcatechin bilden sich bei der Umsetzung von Propiolsäuremethylester mit Oxalsäuredimethylester und Natrium in siedendem Äther, Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit kalter methylalkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Reduktion mit Zinkamalgam in salzsaurer Lösung (INGOLD, *Soc.* **127**, 1204).

Über die Bildung bei der trocknen Destillation von Protocatechusäure (H 760) vgl. KUNZ-KRAUSE, MANICKE, *B.* **53**, 194; *Ar.* **1929**, 561. Bei der Kalischmelze von Protocatechusäure entstehen bei Luftzutritt nur geringe Mengen Brenzcatechin; die Ausbeuten erhöhen sich beim Arbeiten im Wasserstoff-Strom, am besten in Gegenwart von Eisen (HEUSER, WINSVOLD, *B.* **56**, 904; HEU., D.R.P. 412115; *C.* **1925** II, 93; *Frdl.* **15**, 240). Brenzcatechin bildet sich beim Erhitzen von Brenzcatechin-methylenäther mit Salzsäure, am besten in Gegenwart von Resorcin oder Phloroglucin (SPÄTH, QUIETENSKY, *B.* **60**, 1890). Bei der Kalischmelze verschiedener pflanzlicher Gerbstoffe und Phlobaphene (ZELLNER, Mitarb., *M.* **44**, 264, 269; **46**, 311, 318, 324, 331, 462). Man erhält Brenzcatechin aus Lignin bei der Destillation über Silberpulver unter etwa 400 mm Druck bei 280—300° im Kohlen-

dioxyd-Strom (FUCHS, *B.* **60**, 961) oder bei der Kalischmelze an der Luft bei 240—280° (HEUSER, WINSVOLD, *B.* **56**, 904; *Cellulosech.* **4**, 57, 63; *C.* **1923** III, 1150), besser in Wasserstoff- bzw. Stickstoff-Atmosphäre in Gegenwart von Eisen bei 240—280° (HEU., WI., *B.* **56**, 904; *Cellulosech.* **4**, 57, 65; *C.* **1923** III, 1150; HEU., HERRMANN, *Cellulosech.* **5**, 1; *C.* **1924** I, 2679; W. FUCHS, Chemie des Lignins [Berlin 1926], S. 147; HEU., D.R.P. 412115; *C.* **1925** II, 93; *Frdl.* **15**, 240) oder in Gegenwart von Zinkstaub bei 250° (Zellstoffabr. Waldhof, ZICKMANN, D.R.P. 418219; *C.* **1926** I, 232; *Frdl.* **15**, 262). Brenzcatechin bildet sich bei der Kalischmelze von Ligninsulfonsäuren an der Luft (MELANDER, *C.* **1919** I, 862; HÖNIG, FUCHS, *M.* **40**, 348; HEU., WI., *Cellulosech.* **4**, 57, 66. *C.* **1923** III, 1150) oder besser in Wasserstoff-Atmosphäre (HEU., WI., *Cellulosech.* **4**, 57, 66; *C.* **1923** III, 1150). Brenzcatechin entsteht bei der Druckerhitzung von Braunkohle mit 10n-Kalilauge (F. FISCHER, SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* **5**, 364; *C.* **1922** IV, 1066) und findet sich im Braunkohlengeneratorteer (FREJKA, HAUK, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 298; *C.* **1928** I, 1121). Über die Bildung von Brenzcatechin bei der Tieftemperaturverkokung von Gaskohle (E I 378) vgl. F. FISCHER, SCHRADER, JAEGER, *Brennstoffch.* **4**, 243; *C.* **1924** I, 2846.

Darst. Man gewinnt Brenzcatechin oder Brenzcatechin enthaltende Fraktionen durch Erhitzen von Holzteeren und Holzteerölen mit verd. Salzsäure (Holzverkohlungs-Ind. A.-G., D.R.P. 493198; *C.* **1930** II, 1021; *Frdl.* **16**, 384) oder mit konz. Salzsäure auf Temperaturen über 100° unter Druck (SUIDA, WACEK, D.R.P. 447659; *C.* **1927** II, 1645; *Frdl.* **15**, 248).

Physikalische Eigenschaften.

Röntgenographische Untersuchung von Brenzcatechin: BRAGG, *Soc.* **121**, 2773; CASPARI, *Soc.* **1926**, 576; HERZOG, JANCKE, *Z. Phys.* **45**, 195; *C.* **1928** I, 639. F: 103,8° (SENDEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 100; *C.* **1923** III, 305), 104,3° (ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* **48**, 1286); E: 103,5° (S.). Kp_{760}: 245,9° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 118; **49** [1929], 111). D: 1,40 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 9). Adhäsion an Stahl: MCBAIN, LEE, *J. phys. Chem.* **32**, 1181. — Mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und 79°: 0,3265 cal/g (PADOA, *G.* **52** II, 203). Molekularwärme von festem Brenzcatechin zwischen 110,3° absol. (13,3 cal) und 343,7° absol. (37,5 cal): ANDREWS, *Am. Soc.* **48**, 1293; von festem Brenzcatechin zwischen 25° (31,6 cal) und dem Schmelzpunkt (44,7 cal) und von flüssigem Brenzcatechin zwischen dem Schmelzpunkt (57,2 cal) und 200°: A., L., J., *Am. Soc.* **48**, 1281, 1286. Schmelzwärme: 5,440 kcal/Mol (A., L., J.).

Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Lösungen in Wasser: KEPIANKA, MARCHLEWSKI, *Bl.* [4] **39**, 1369; *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 75; LÓPEZ, *An. Soc. cient. arg.* **101**, 144; *C.* **1927** I, 1580; in Hexan: KLINGSTEDT, *C. r.* **175**, 366; *Acta Acad. Abo.* **3** [1924], Nr. 5, S. 31, 62, 78, Tabelle XII—XIII; *C.* **1925** I, 2286; STEINER, *C. r.* **176**, 745. Festes Brenzcatechin zeigt bei Ultraviolett-Bestrahlung nach BAYLE, FABRE (*C. r.* **178**, 634; *Bl.* [4] **37**, 108) eine dunkelviolette Fluorescenz, nach A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, SEYEWETZ (*Bl* [4] **37**, 702) keine Fluorescenz; die wäßr. Lösung fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung schwach violett (L., L., S.).

Brenzcatechin ist oberhalb seines Schmelzpunktes mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (MCEWEN, *Soc.* **123**, 2288). 100 cm³ Wasser lösen bei 15° 33,3 g (KAIL, *Phot. Korresp.* **56**, 272; *C.* **1920** II, 156). 1000 g Benzol lösen bei 25° 1,5521 g (SWEARINGEN, *J. phys. Chem.* **32**, 1349). Löslichkeit in Natriumsulfit-Soda-Lösung: KAIL. Lösungsvermögen von Brenzcatechin-Wasser-Gemischen für Phenol bei 0° und 10°: LEONE, ANGELESCU, *G.* **52** II, 74; ANG., *Ph. Ch.* [A] **138**, 304. Einfluß auf die kritischen Lösungstemperaturen von Phenol-Wasser-Gemischen: L., ANG., *G.* **52** II, 74. Dehydratisierende Wirkung von Brenzcatechin auf Gelatinesole: DE JONG, *R.* **43**, 54; **48**, 500.

Kryoskopisches Verhalten in Wasser: BOURION, TUTTLE, *C. r.* **186**, 1125; *J. Chim. phys.* **25**, 486; in flüssigem Ammoniak: ELLIOTT, *J. phys. Chem.* **28**, 626; in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. Thermische Analyse einiger binärer Systeme, die Brenzcatechin enthalten, s. in der Tabelle auf S. 766; thermische Analyse des Systems mit Äthylendiamin s. S. 775 bei den additionellen Verbindungen; Bildung von additionellen Verbindungen wurde ferner bei der thermischen Analyse der Systeme mit Zimtaldehyd (KREMANN, ZECHNER, *M.* **46**, 178, 185), mit Acridin (KR., SLOWAK, *M.* **41**, 20), mit Succinimid (KR., DIETRICH, *M.* **44**, 152, 157) und mit Sarkosinanhydrid (PFEIFFER, WANG, *Z. ang. Ch.* **40**, 983, 988) festgestellt. Thermische Analyse der Systeme mit Campher: KREMANN, ODELGA, *M.* **42**, 161, 165; JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **13**, 768; *C.* **1925** II, 524; mit o-Phenylendiamin: GARRE, *Z. anorg. Ch.* **164**, 84. Das binäre System von Brenzcatechin mit Fenchon zeigte bei der thermischen Analyse kein Eutektikum (KR., DIETRICH, *M.* **44**, 176, 179). — Thermische Analyse der ternären Systeme Brenzcatechin-Resorcin-1-Nitronaphthalin, Brenzcatechin-Resorcin-Hydrochinon und Brenzcatechin-Hydrochinon-1-Nitronaphthalin: SENDEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 281; *C.* **1923** III, 1467; des ternären Systems Brenzcatechin-Benzochinon-Nitrobenzol: KR., Mitarb., *M.* **43**, 286.

Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Eutektika Temperatur °	Eutektika Gew.-% Brenzcatechin	Komponente	Eutektika Temperatur °	Eutektika Gew.-% Brenzcatechin
Naphthalin [1]) . . .	72,5	82	3-Oxy-benzaldehyd [7])	61	47,5
1-Nitro-naphthalin [2])	ca. 44	ca. 18	Zimtsäure [8]) . . .	81	54
Diphenylmethan [3]) .	23,1	1	Dimethyloxalat [8]) .	30	39
Triphenylmethan [4])	80	82	Bernsteinsäure [8]) .	94	86,5
Benzhydrol [5]) . . .	55	82	3-Amino-phenol [9])	66	54
Resorcin [6])	ca. 64	ca. 48	Azobenzol [10]) . . .	60	12,5
Hydrochinon [2]) . .	ca. 80	ca. 80	Carbazol [11]). . . .	102	96
Acetophenon [6]) . .	—2	28			

[1]) RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111**, 251. — [2]) SENDEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 101; *C.* **1923** III, 305. — [3]) KREMANN, FRITSCH, *M.* **41**, 638, 642. — [4]) KR., ODELGA, ZAWODSKY, *M.* **42**, 130, 134. — [5]) KR., DRAŽIL, *M.* **45**, 347, 351. — [6]) KR., MARKTL, *M.* **41**, 52, 59. — [7]) KR., POGANTSCH, *M.* **44**, 164, 168. — [8]) KR., ZECHNER, DRAŽIL, *M.* **45**, 356, 362, 368. — [9]) KR., LUPFER, ZAWODSKY, *M.* **41**, 518. — [10]) KR., ZECHNER, WEBER, *M.* **45**, 306. — [11]) KR., SLOVAK, *M.* **41**, 25.

Ebullioskopisches Verhalten von Brenzcatechin in Wasser: ROUYER, *C. r.* **180**, 1935. Brenzcatechin enthaltende binäre Azeotrope s. in der untenstehenden Tabelle. Dampfdruck von binären Gemischen mit Äthylalkohol, Diäthyläther und Aceton bei 17°: WEISSENBERGER, HENKE, BREGMANN, *M.* **46**, 471. Dichte wäßr. Lösungen bei 20°: HARKINS, GRAFTON, *Am. Soc.* **47**, 1331; bei 25°: SWEARINGEN, *J. phys. Chem.* **32**, 786. Viscosität wäßr. Lösungen bei 25°: Sw., *J. phys. Chem.* **32**, 788; von binären Gemischen mit Äthylalkohol, Diäthyläther und Aceton bei 17°: W., H., B., *M.* **46**, 471. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 20°: HA., GR.; bei 25°: Sw., *J. phys. Chem.* **32**, 789. Oberflächenspannung einer Lösung in Benzol bei 25°: Sw., *J. phys. Chem.* **32**, 1349; von binären Gemischen mit Äthylalkohol, Diäthyläther und Aceton bei 17°: W., H., B., *M.* **46**, 471. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Tierkohle: KOLTHOFF, VAN DER GOOT, *R.* **48**, 276. Aufnahme aus wäßr. Lösung durch Baumwoll-Cellulose und Viscoseseide: BRASS, *Z. ang. Ch.* **40**, 1221. Ausbreitung von Brenzcatechin-Schichten auf Wasser: HARKINS, GRAFTON. Bewegung auf Wasser: ZAHN, *R.* **45**, 790. Wärmetönung beim Verdünnen wäßr. Lösungen von Brenzcatechin: PRATT, *J. Franklin Inst.* **185**, 691, 693; *C.* **1920** III, 28.

Brechungsindices wäßr. Lösungen von Brenzcatechin bei 25°: SWEARINGEN, *J. phys. Chem.* **32**, 789. Einfluß auf das Drehungsvermögen von Ammonium-dimolybdo-l-malat (E II 3, 283) in wäßr. Lösung: DARMOIS, HONNELAITRE, *C. r.* **179**, 631; H., *A. ch.* [10] **3**, 48. Gemische aus Borsäure und wenig Brenzcatechin zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung grünlichblaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 658). Elektrische Leitfähigkeit von Brenzcatechin in Alkohol bei Gegenwart von Ammoniak, Äthylamin, Diäthylamin, Trimethylamin, Anilin, p-Toluidin, Benzylamin, Äthylendiamin, o-, m- und p-Phenylendiamin bei 25°: HÖLZL, *M.* **50**, 297. Erhöhung des elektrischen Leitvermögens von Borsäure in Wasser durch

Brenzcatechin enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Brenzcatechin	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Brenzcatechin
Tridecan [3])	229,7	30	Diphenylmethan [1]) . . .	243,1	65
1.4-Dibrom-benzol [2]) .	218,2	10	Acenaphthen [3])	245,3	84
4-Chlor-1-nitro-benzol [3])	238,6	17,5	Diphenyläther [2])	242,0	59,3
4-Jod-toluol [3])	214,0	7	Resorcinmonomethyläther [3])	ca. 241,5	—
4-Nitro-toluol [1]) . . .	238,8	11	Eugenol [3])	245,9	98,5
1.3.5-Triäthyl-benzol [3])	214,7	—	Carvon [3])	248,3	71
Naphthalin [3])	217,5	11,5	4-Methyl-acetophenon [2]) .	246,3	87,5
1-Chlor-naphthalin [3]) .	241,0	59	Anisaldehyd [2])	ca. 253,0	ca. 25
1-Brom-naphthalin [3]) .	245,5	ca. 80	Benzoesäure [2])	245,9	98
1-Methyl-naphthalin [1]).	235,1	40	Safrol [1])	233,6	23
Diphenyl [3])	239,9	56,5			

[1]) LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 15, 18. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 118, 119, 120, 122. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 111, 112, 113.

Brenzcatechin bei 25°: BÖESEKEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 190; *C.* **1926** I, 26; vgl. B., *R.* **41**, 778. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen der wäßr. Lösung und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULVARSKAJA, *Ph. Ch.* **123**, 330. Zum Verhalten bei der Leitfähigkeitstitration (H 761) vgl. noch KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* **112**, 190. Dissoziationskonstante k in Wasser bei 20° (potentiometrisch bestimmt): $1,4 \times 10^{-10}$ (F. ZUMSTEIN bei KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 19; vgl. *Landolt-Börnst.* E II 1086); bei 25° (aus der Leitfähigkeit berechnet): $3,5 \times 10^{-10}$ (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* **383** [1911], 307). Dissoziationskonstante k in absol. Alkohol (potentiometrisch bestimmt): 1×10^{-12} (TREADWELL, SCHWARZENBACH, *Helv.* **11**, 393, 404).

Brenzcatechin hemmt die Autoxydation von Aldehyden wie Acetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol sowie von anderen oxydablen Substanzen (MOUREU, DUFRAISSE, *C. r.* **174**, 259; **175**, 128). Erhöht die Lichtbeständigkeit von Eosin und Erythrosin auf Wolle und von Dianilblau, Benzoazurin, Kongorot, Brillantkongo R und Benzopurpurin 4 B auf Baumwolle (GILLET, GIOT, *C. r.* **176**, 1559).

Chemisches Verhalten.

Brenzcatechin zersetzt sich beim Leiten durch ein mit Glasringen gefülltes Quarzrohr bei 550—650° unter Bildung von Butadien und Kohlenoxyd (HAGEMANN, *Z. ang. Ch.* **42**, 358; vgl. RUHEMANN, *Braunk.* **28**, 750; *Erdöl Teer* **5**, 455; *C.* **1929** II, 3264). Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumpulver im Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Strom bei 500—540° vorwiegend Benzol neben Diphenyl und Phenol (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 105; *C.* **1928** I, 2370.)

Die Autoxydation von Brenzcatechin durch Sauerstoff wird durch Eisen(II)- und Eisen(III)-salze in Abhängigkeit vom p_H beschleunigt (WIELAND, FRANKE, *A.* **464**, 170). Zur Geschwindigkeit der Autoxydation in wäßr. Lösung ohne Zusätze und in Gegenwart von Ammoniak oder Glycin vgl. MCCANCE, *Biochem. J.* **19**, 1025. Die Braunfärbung alkal. Lösungen von Brenzcatechin an der Luft wird durch Zusatz von Trimethylamin, β-Phenäthylamin, Glycin, Leucin, Tyrosin oder Glycyltryptophan verstärkt (MUSCHEL, *Bio. Z.* **131**, 586). Über die Bildung von Wasserstoffperoxyd bei der Oxydation in wäßr. Lösung bei 37° an der Luft vgl. ONSLOW, ROBINSON, *Biochem. J.* **20**, 1142; bei der Oxydation mit Oxydasen s. S. 769. Beschleunigung der Autoxydation von 0,1%iger Brenzcatechin-Lösung durch Tierkohle bei 38° und p_H 7,4: HANDOVSKY, *Biochem. J.* **20**, 1121. Oxydative Zersetzung beim Kochen der 0,5%igen wäßrigen Lösung mit aktiver Kohle: FÜRTH, KAUNITZ, *M.* **53/54**, 139. Die Lösung in verd. Natronlauge liefert bei mehrtägigem Aufbewahren an der Luft oder bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat eine amorphe schwarze Huminsäure von der ungefähren Zusammensetzung $(C_6H_4O_3)_x$ (ELLER, KOCH, *B.* **53**, 1474). Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)- bezw. Eisen(III)-ammoniumsulfat bei 0°: WIELAND, FRANKE, *A.* **457**, 56. Brenzcatechin gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **172**, 686), bei Gegenwart von Silbernitrat und Ammoniumchlorid geringe Mengen Cyanwasserstoff (F., HIEULLE, *C. r.* **174**, 41). Zur Oxydation mit Silberoxyd in Äther zu Benzochinon-(1.2) (H 761) vgl. INGOLD, *Soc.* **123**, 2086, 2088. Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung: WILLIAMS, LASSELLE, REED, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 852; *C.* **1926** I, 279. Brenzcatechin reduziert[1]) bei p_H 7 und 37° verschiedene Indophenole (ONSLOW, ROBINSON, *Biochem. J.* **20**, 1143), Methylenblau jedoch erst auf Zusatz von Aminosäuren; Reduktion von Methylenblau in Gegenwart von Glycin bei p_H 8 und 80° im Vakuum: MCCANCE, *Biochem. J.* **19**, 1024.

Brenzcatechin gibt bei der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel in Alkohol oder Wasser unter Druck (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **173**, 1367) oder bei Gegenwart von Platin in essigsaurer Lösung (BÖESEKEN, VAN GIFFEN, *R.* **39**, 184) Gemische von cis- und trans-Cyclohexandiol-(1.2). Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit Wasserstoff in Gegenwart von Tonerde auf Temperaturen oberhalb 400° unter hohem Druck bildet sich Phenol neben Benzol und einem brüchigen braunen Harz (IPATJEW, ORLOW, *B.* **60**, 1967). Durch tropfenweise Zugabe einer Lösung von Brom in Eisessig zu einer Mischung von Brenzcatechin, Chinolin, Eisessig und Schwefelsäure unter Kühlung erhält man 4-Brom-brenzcatechin (ROSENMUND, KUHNHENN, *B.* **56**, 1268). Bromaufnahme bei der Bromierung mit angesäuerter Kaliumbromid-Kaliumbromat-Lösung: FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* **46**, 2500, 2502; ROSIN, JUST, *Z. ang. Ch.* **42**, 967. Brenzcatechin gibt bei längerer Einw. von Chlordioxyd in Gegenwart von Vanadiumchlorid in Wasser im Dunkeln Oxalsäure, Maleinsäure und geringe Mengen einer krystallisierten, bei 99° schmelzenden chlorhaltigen Verbindung (SCHMIDT, HAAG, SPERLING, *B.* **58**, 1400). Liefert in wäßrig-alkoholischem Ammoniak beim Behandeln mit Chinon oder

---

[1]) Dies sollte nur bei großem Brenzcatechin-Überschuß möglich sein, da die Normalpotentiale der verwendeten Indophenole bei p_H 7 und 30° zwischen +180 und +235 mV liegen.

weniger gut mit Hämin geringe Mengen einer Verbindung $C_{16}H_{16}O_4N_2$ (S. 776) (POLLAK, *Bio. Z.* **198**, 312, 315; SCHWERDTEL, *Bio. Z.* **201**, 436; vgl. a. BRUGSCH, Po., *Bio. Z.* **147**, 253). — Bei der Sulfonierung von Brenzcatechin mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart oder Abwesenheit von Jod entstehen Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) (GENTSCH, *B.* **43** [1910], 2018; RÂY, DEY, *Soc.* **117**, 1407; vgl. COUSIN, *C. r.* **117** [1893], 113; *A. ch.* [7] **13** [1898], 508; AUGER, VARY, *C. r.* **173**, 239; *Bl.* [4] **29**, 990) und Brenzcatechin-disulfonsäure-(3.5) (C.; AU., V.). Brenzcatechin bildet mit Chlorsulfonsäure bei Zimmertemperatur Brenzcatechin-disulfonsäure-(3.5), bei 110° Brenzcatechin-disulfonsäure-(3.5)-dichlorid, bei 150° das cyclische Sulfat dieser Verbindung (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 1563) (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 112). Erhitzen von Brenzcatechin mit Aminosulfonsäure auf 170—180° ergibt das Ammoniumsalz der Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) (QUILICO, *G.* **57**, 798).

SO_2Cl ClO_2S O O SO_2

Brenzcatechin liefert beim Kochen mit Phosphortrichlorid in Benzol außer Triphenylendiphosphit $C_6H_4\left(O\cdot P{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_4\right)_2$ (S. 785) und Brenzcatechyl-phosphormonochlorid $C_6H_4{<}{}^{O}_{O}{>}PCl$ (S. 785) o-Phenylen-o-oxy-phenyl-phosphit $C_6H_4{<}{}^{O}_{O}{>}P\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$ (S. 785) (ANSCHÜTZ, BROEKER, *B.* **61**, 1265; vgl. ARBUSOW, WALITOWA, *C.* **1942** I, 606; AN., Mitarb., *B.* **76** [1943], 218). Bei der Reaktion von Brenzcatechin mit Phosphorpentachlorid in trocknem Benzol erhält man je nach den Bedingungen in wechselnden Mengen Pentaphenylendiorthophosphat (S. 786), Brenzcatechylphosphortrichlorid (S. 786) und monomeres oder dimeres Dibrenzcatechylphosphormonochlorid (S. 786); monomeres Dibrenzcatechylphosphormonochlorid entsteht auch beim Behandeln von Brenzcatechylphosphortrichlorid mit Brenzcatechin in trocknem Benzol (ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 109, 115, 116). Beim Erwärmen von Brenzcatechin mit Phosphorsäure-triphenylesterdichlorid auf 150° entsteht Triphenyl-o-phenylen-orthophosphat $C_6H_4{<}{}^{O}_{O}{>}P(O\cdot C_6H_5)_3$ (S. 785), bei Einw. von Phosphorsäurephenylestertetrachlorid in trocknem Benzol und Äther wird Phenyl-di-o-phenylen-orthophosphat $C_6H_4{<}{}^{O}_{O}{>}P(O\cdot C_6H_5){<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_4$ (S. 785) gebildet (ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 117, 118). Brenzcatechin wird beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in Chlorbenzol, o- oder p-Dichlorbenzo in Thianthren (Syst. Nr. 2676) umgewandelt (LANGE, WIDMANN, WENNEBERG, D.R.P. 330834 *C.* **1921** II, 265; *Frdl.* **13**, 263). Einw. von Arsen(III)-oxyd s. S. 769.

Zur Überführung von Brenzcatechin in Protocatechualdehyd durch Erhitzen der Lösung in Natronlauge oder Kalilauge mit Chloroform nach REIMER, TIEMANN (*B.* **9** [1876], 1269) vgl. REIHLEN, ILLIG, WITTIG, *B.* **58**, 18; die Reaktion läßt sich auch mit komplexen Chrom- oder Nickelverbindungen des Brenzcatechins durchführen (R., I., W., *B.* **58**, 14). Geringe Mengen Protocatechualdehyd entstehen auch bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen Brenzcatechin und Formanilid und nachfolgenden Kochen mit 3%iger Natronlauge (FRÖSCHL, BOMBERG, *M.* **48**, 574). Brenzcatechin-natrium gibt beim Kochen mit Geranylchlorid in Toluol 3-Geranyl-brenzcatechin und Brenzcatechin-monogeranyläther(?) (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 57; *C.* **1927** II, 2188). Brenzcatechin reagiert mit 2 Mol Triphenylchlormethan in Pyridin auf dem Wasserbad unter Bildung von Brenzcatechin-ditrityläther; bei der Umsetzung mit 0,5 Mol Triphenylchlormethan entsteht 3.4-Dioxy-tetraphenylmethan (HELFERICH, SPEIDEL, TOELDTE, *B.* **56**, 770).

Kochen von Brenzcatechin mit 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid und wäßr. Kalilauge ergibt 3'.5'-Dibrom-3.4.2'-trioxy-diphenylmethan (KOHN, JAWETZ, *M.* **44**, 201); reagiert analog mit 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid (K., WIESEN, *M.* **45**, 259). — Bei mehrtägigem Aufbewahren von Brenzcatechin mit Chloracetal in Eisessig + konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhält man Chlormethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol(?) (HINSBERG, D. R. P. 364039; *C.* **1923** II, 912; *Frdl.* **14**, 1280). Brenzcatechin liefert bei monatelangem Stehenlassen mit Chloral in Gegenwart von gepulvertem Kaliumcarbonat Trichlormethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol (PAULY, SCHANZ, *B.* **56**, 985). Bei der Umsetzung mit Acenaphthenchinon bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig bildet sich 2-Oxo-1.1-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-acenaphthen (MATEI, *B.* **62**, 2098).

Brenzcatechin gibt bei langem Kochen mit Chloracetylchlorid in Benzol (vgl. H 764) Brenzcatechin-mono-chloracetat und Brenzcatechin-bis-chloracetat; ist das verwendete Chloracetylchlorid mit Phosphortrichlorid dargestellt, so entsteht außerdem ω-Chlor-3.4-dioxy-acetophenon (OTT, *B.* **59**, 1070). Beim Lösen von Brenzcatechin und Aluminiumchlorid in wäßr. Nitrobenzol und Zutropfen der äquivalenten Menge Butyrylchlorid oder beim Erwärmen eines Gemisches von Brenzcatechindibutyrat, Brenzcatechin und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol erhält man 3.4-Dioxy-butyrophenon; analog lassen sich auch andere Alkyl-[3.4-dioxy-phenyl]-ketone darstellen (ROSENMUND, LOHFERT, *B.* **61**, 2601, 2604). Die

Kondensation von Brenzcatechin mit Hexadecan-carbonsäure-(1) in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid ergibt n-Hexadecyl-[3.4-dioxy-phenyl]-keton (MAJIMA, *B.* **55**, 205). Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit Phthalsäureanhydrid und japanischer saurer Erde entstehen geringe Mengen Hystazarin und Alizarin (TANAKA, WATANABE, *Bl. chem. Soc. Japan* **3**, 289; *C.* **1929** I, 752).

Erhitzen von Brenzcatechin mit Kaliumdicarbonat und Glycerin auf 180° im Kohlensäure-Strom liefert neben Brenzcatechin-carbonsäure-(3) (PRAXMARER, *M.* **27** [1906], 1200; H 764) Brenzcatechin-dicarbonsäure-(3.6) und Brenzcatechin-[γ-oxy-propylenäther] $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}O\cdot CH_2\\ O\cdot CH\cdot CH_2\cdot OH\end{smallmatrix}$ in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 279; *C.* **1926** I, 3144). Beim Behandeln einer gekühlten Lösung von Brenzcatechin und N.N'-Dinitroso-methylendiurethan $CH_2[N(NO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (E II 3, 24) in Äther mit methylalkoholischer Kalilauge entstehen Brenzcatechin-methylenäther (Syst. Nr. 2672), Methylendiurethan und andere Produkte (HOLTER, BRETSCHNEIDER, *M.* **53/54**, 976). Brenzcatechin setzt sich mit Thiophosgen in Sodalösung zu Brenzcatechin-thiocarbonat (Syst. Nr. 2742) um (AUTENRIETH, HEFNER, *B.* **58**, 2154). Bei der Einw. von Brenzcatechin auf Thiosalicylsäure in Schwefelsäure entsteht 2.3-Dioxy-thioxanthon (PRICE, SMILES, *Soc.* **1928**, 3159; ROBERTS, SM., *Soc.* **1929**, 870). Brenzcatechin liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Aminoacetal und verd. Salzsäure im Rohr auf 100° Aminomethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol; bei der Einw. von Methylamino-acetaldehyd-diäthylacetal und Salzsäure erhält man je nach den Bedingungen wechselnde Mengen inaktives 2-Methylamino-1-oxy-1-[3.4-dioxy-phenyl]-äthan (dl-Adrenalin) und 2-Methylamino-1.1-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthan (HINSBERG, *B.* **56**, 854; D.R.P. 360607, 373286; *C.* **1923** II, 913; IV, 662; *Frdl.* **14**, 1275, 1278). Erhitzen von Brenzcatechin mit Arsonoessigsäure in Eisessig ergibt die Verbindung $C_{14}H_{11}O_6As = (C_6H_4O_2)_2As\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 776); reagiert analog mit Arsonoessigsäuremethylester (ENGLUND, *B.* **59**, 2669). Einfluß auf die Löslichkeit von Arsen(III)-oxyd, Arsonoessigsäure und Resorcinarsonsäure in Eisessig: ENG., *J. pr.* [2] **122**, 126, 131; **124**, 202, 205; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 281; *C.* **1929** I, 643.

Beim Aufbewahren von Brenzcatechin mit Xanthydrol in Essigsäure erhält man 4-Xanthyl-brenzcatechin und 4.5-Dixanthyl-brenzcatechin (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 112). Verhalten von Brenzcatechin gegen Phthalsäureanhydrid s. oben. Beim Behandeln von Brenzcatechin mit Brom in Pyridin entsteht N-[3.4(?)-Dioxy-phenyl]-pyridiniumbromid (Syst. Nr. 3051), reagiert analog mit Jod in Pyridin (BARNETT, COOK, DRISCOLL, *Soc.* **123**, 506, 514). Kondensation mit 3-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2) in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid bei 100—110°: TEWARI, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **3**, 163; *C.* **1926** II, 1647; mit Saccharin in Gegenwart von Zinkchlorid bei 180—190°: DUTT, *Soc.* **121**, 2392. — Über Bildung von Azofarbstoffen bei der Einw. von Brenzcatechin auf diazotierte Wolle oder Seide vgl. GROOT, *Chem. Weekb.* **21**, 453; *C.* **1925** I, 168.

Biochemisches Verhalten.

Lösungen von Brenzcatechin färben sich an der Luft in Gegenwart pflanzlicher Oxydasen braun, bei nachfolgendem Zusatz von Guajactinktur blau (ONSLOW, *Biochem. J.* **14**, 537; **15**, 108; v. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **162**, 401); über den Mechanismus dieser Reaktion, besonders die wahrscheinliche Bildung von Benzochinon-(1.2) als erstem Oxydationsprodukt vgl. v. S.-G., *Bio. Z.* **162**, 402; **181**, 430; UYS-SMITH, *Bio. Z.* **168**, 449; ON., ROBINSON, *Biochem. J.* **20**, 1141; **22**, 1328; PLATT, WORMALL, *Biochem. J.* **21**, 28. Brenzcatechin nimmt bei der Autoxydation in Gegenwart von Tyrosinase aus Mehlwürmern bei p_H 7,8 zwei Atome Sauerstoff auf (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1381). Bei der Autoxydation von Brenzcatechin in Gegenwart von Kartoffel-Oxydase (ON., RO., *Biochem. J.* **20**, 1143; PL., WO., *Biochem. J.* **21**, 29) und von Lactarius-Oxydase (WIELAND, FISCHER, *B.* **59**, 1187) wurde die Bildung von Wasserstoffperoxyd nachgewiesen. Brenzcatechin wird oxydiert durch Takadiastase (NISHIKAWA, *Bio. Z.* **188**, 400), durch ein im Hühnereiweiß vorhandenes Ferment (KOGA, *Bio. Z.* **141**, 443), durch einen Fermentextrakt aus menschlicher Haut (YAMASAKI, *Bio. Z.* **147**, 215; KLOPSTOCK, *Bio. Z.* **153**, 494), durch eine Oxydase der menschlichen Placenta (MAEDA, *Bio. Z.* **143**, 362), durch Blutserum (HIZUME, *Bio. Z.* **147**, 217) und durch gewaschenen Muskel (HANDOVSKY, *Biochem. J.* **20**, 1121), ferner durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Meerrettich-Peroxydase und von Peroxydase aus Pferdeleber-Melanom (DE COULON, *C. r. Soc. Biol.* **83**, 1452; *C.* **1921** I, 299) und durch Peroxydiastase von Tumoren der Chorioidea (MAWAS, *C. r. Soc. Biol.* **88**, 263; *C.* **1924** I, 354). Literatur über die Oxydation von Brenzcatechin durch pflanzliche und tierische Oxydasen, namentlich Tyrosinase und o-Polyphenol-oxydase (Orthophenolase) s. bei F. F. NORD, R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie, Bd. 2 [Leipzig 1940], S. 731, 734, 870; H. S. RAPER in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, Bd. 3 [Leipzig 1941], S. 2476, 2481.

Die Oxydation von p-Kresol oder Tyrosin durch Mehlwürmer-Tyrosinase oder durch eine Oxygenase aus Lactarius turpis wird durch Brenzcatechin beschleunigt (PUGH, *Biochem. J.* **23**, 468; vgl. RAPER, SPEAKMAN, *Biochem. J.* **20**, 71). Die Einw. von Wasserstoffperoxyd und Peroxydase auf ein Gemisch von Brenzcatechin und Pyrogallol ergibt eine in Sodalösung mit violetter Farbe lösliche Verbindung (WILLSTÄTTER, HEISS, *A.* **433**, 29). Bei der Einw. von Tyrosinase auf ein Gemisch von Brenzcatechin und Benzolsulfinsäure bei p_H 6,0—6,5 entsteht 2.3(oder 3.4)-Dioxy-diphenylsulfon vom Schmelzpunkt 164° (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1380). Einw. von Tyrosinase in Gegenwart von Luft oder von Meerrettich-Peroxydase in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd auf eine Lösung von Brenzcatechin und Anilin bei p_H 6,5—7,0 ergibt 4.5-Dianilino-benzochinon-(1.2) (P., R., *Biochem. J.* **21**, 1375, 1376). In Gegenwart von Brenzcatechin werden Glycin und Alanin durch Tyrosinase aus Kartoffeln oder aus Lactarius vellereus unter Ammoniakabgabe oxydiert (HAPPOLD, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 93, 98; ROBINSON, MCCANCE, *Biochem. J.* **19**, 253). Geschwindigkeit der Oxydation von Glycin durch Lactarius-Tyrosinase in Gegenwart von Brenzcatechin: Ro., McC. Die Reduktion von Methylenblau durch Brenzcatechin + Glycin wird durch Tyrosinase beschleunigt (MCCANCE, *Biochem. J.* **19**, 1026); auch erhöht Tyrosinase das Reduktionspotential von Brenzcatechin in Gegenwart von Glycin (OKUYAMA, *J. Biochem. Tokyo* **10**, 471; *C.* **1929** II, 2054). Bei der Einw. von Brenzcatechin + Kartoffeloxydase auf Glycin, Alanin oder Glutaminsäure bei p_H 6,4 entsteht ein roter Farbstoff (PLATT, WORMALL, *Biochem. J.* **21**, 27); über die Einw. von Tyrosinase auf Aminosäuren + Brenzcatechin unter Bildung von Farbstoffen vgl. R. CHODAT in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Tl. 1 [Berlin-Wien 1936], S. 386. Brenzcatechin beschleunigt die Bildung von Melanin in Kartoffelschnitzeln (BOAS, MERKENSCHLAGER, *Bio. Z.* **155**, 215). Einfluß auf die Geschwindigkeit der alkoh. Gärung: MAMELI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **8**, 561; *C.* **1927** I, 1023; DANN, QUASTEL, *Biochem. J.* **22**, 253.

Über physiologisches Verhalten und bactericide Wirkung von Brenzcatechin vgl. J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 201. Wachstumshemmende Wirkung auf Bac. tuberculosis: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 133; *C.* **1925** I, 2699. Giftwirkung auf Pflanzen: CIAMICIAN, RAVENNA, *C. r.* **171**, 837. Wirkung auf den Blutzucker normaler Kaninchen: DUBIN, CORBITT, FREEDMAN, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **26**, 237; *C.* **1926** I, 970.

Analytisches.

Über Reinheitsprüfung, Nachweis und Bestimmung von Brenzcatechin s. BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., 3. Bd. [Berlin 1932], S. 923; 3. Ergänzungsband [Berlin 1940], S. 724. — Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 104. Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 35.

Brenzcatechin gibt mit Selendioxyd oder Natriumselenit in konz. Schwefelsäure eine smaragdgrüne, nach längerer Zeit in Blau übergehende Färbung (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 813; *C.* **1926** II, 925). Die alkoh. Lösung färbt sich beim Behandeln mit Ammoniummetavanadat in konz. Schwefelsäure grün (PARRI, *Giorn. Farm. Chim.* **72**, 246; *C.* **1924** I, 692). Die Lösungen in Äther oder Wasser geben mit Phosphormolybdänsäure eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in Blau übergeht (BRAUER, *Ch. Z.* **50**, 553; *C.* **1926** II, 1556; ALTERTHUM, *Z. ang. Ch.* **42**, 6; vgl. MALAPRADE, *A. ch.* [10] **11**, 216). Mit Phosphorwolframsäure entsteht eine blaue Färbung (MAIWEG, *Bio. Z.* **134**, 298). Gibt mit einem Wolframsäure, Phosphorsäure und wenig Molybdänsäure in Wasser enthaltenden Reagens eine nicht spezifische violette Färbung (REIF, *Bio. Z.* **161**, 131).

Farbreaktionen mit Formaldehyd und anderen Aldehyden in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68**, 563; *C.* **1927** II, 2696; **1928** I, 1558; mit Formaldehyd, Dioxyaceton und Weinsäure in konz. Schwefelsäure: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 252, 263; *C.* **1929** II, 2702; mit Nitroprussidnatrium und konz. Schwefelsäure: E., *P. C. H.* **67**, 567; *C.* **1926** II, 2207; **1928** I, 1557. Gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 375; *C.* **1927** II, 143). Farbreaktionen mit p-Toluolsulfonsäure-chloramid-natrium und ähnlichen Verbindungen in Wasser, auch bei Zusatz von Ammoniak: BERTHELOT, MICHEL, *Bl. Sci. pharmacol.* **26**, 404; *C.* **1920** II, 425; mit Atropin und verwandten Alkaloiden in konz. Schwefelsäure: E., *P. C. H.* **69**, 530; *C.* **1928** II, 699, 1595; mit äther. Ölen in alkoh. Schwefelsäure: E., *Mag. gyógysz. Társ. Ért.* **4**, 294; *C.* **1928** II, 2199.

Versuche zum Nachweis neben anderen Phenolen durch Fällung mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 259; *C.* **1929** II, 2703. Analysengang zum Nachweis in pharmazeutischen Präparaten: ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth. Ztg.* **41**, 503; *C.* **1926** II, 76. Nachweis in Bakterienkulturen: MUSCHEL, *Bio. Z.* **181**, 578.

Zur Bestimmung von Brenzcatechin oxydiert man eine wäßr. Lösung mit 10%iger Eisenchlorid-Lösung und schüttelt das entstandene o-Chinon mehrmals mit Chloroform aus; die vereinigten Chloroform-Auszüge schüttelt man mit angesäuerter 10%iger Kaliumjodid-Lösung und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfat-Lösung (BÖCK, LOCK, *M.* **53/54**, 894). Colorimetrische Bestimmung auf Grund der Farbreaktion mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Rohrzucker in sodaalkalischer Lösung: SCHMALFUSS, SPITZER, BRANDES, *Bio. Z.* **189**, 227. Annähernde Bestimmung neben Pyrogallol durch Oxydation von Pyrogallol mit Silbernitrat in saurer und von Brenzcatechin in neutraler Lösung: GOLDHAMMER, *Bio. Z.* **189**, 82.

Salze und additionelle Verbindungen des Brenzcatechins.

Ammoniumsalze: $NH_4C_6H_5O_2$. Nadeln. Bräunt sich an der Luft langsam (BRINER, MORF, *Helv.* **11**, 934). Dissoziationsdruck bei 20°: B., M. — Über ein unbeständiges Salz $NH_4C_6H_5O_2 + NH_3$ vgl. B., M. — Saures Natriumsalz $2NaC_6H_5O_2 + C_6H_6O_2 + 6H_2O$ (vgl. H 766; E I 380). Schuppen (H. MEYER, *Fr.* **64**, 77). — Saures Kaliumsalz $KC_6H_5O_2 + C_6H_6O_2 + 2H_2O$ (vgl. H 766; E I 380). Farbloser Niederschlag. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (MEYER). Färbt sich an der Luft rasch grünlich.

Kupferbrenzcatechinate: $CuC_6H_4O_2 + 2H_2O$. Rotbraune mikrokrystalline Tafeln. Löst sich in Alkalien mit tiefgrüner Farbe (WEINLAND, WALTER, *Z. anorg. Ch.* **126**, 147, 166). — Folgende von WEINLAND, WALTER (*Z. anorg. Ch.* **126**, 145, 161) dargestellten komplexen Kupfersalze sind olivgrüne Krystalle, deren olivgrüne wäßrige Lösungen sich an der Luft von oben herab langsam braun färben: $(NH_4)_2[Cu(C_6H_4O_2)_2]$; $(NH_4)_2[Cu(C_6H_4O_2)_2] + 2H_2O$; $Li_2[Cu(C_6H_4O_2)_2] + 9H_2O$; $Na_2[Cu(C_6H_4O_2)_2] + NaOH + 7H_2O$; $K_2[Cu(C_6H_4O_2)_2] + 2H_2O$; $Ba[Cu(C_6H_4O_2)_2]$; $Mn[Cu(C_6H_4O_2)_2] + 4H_2O$; $Co[Cu(C_6H_4O_2)_2] + 4H_2O$; Guanidinsalz $H_2[Cu(C_6H_4O_2)_2] + 2CH_5N_3$.

Berylliumbrenzcatechinate: ROSENHEIM, LEHMANN, *A.* **440**, 158, 163. — $(NH_4)_2[Be(C_6H_4O_2)_2] + H_2O$. Nadeln. Färbt sich an der Luft erst rot, dann schwarz. — $Na_2[Be(C_6H_4O_2)_2] + 5H_2O$. Nadeln. — $K_2[Be(C_6H_4O_2)_2] + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba[Be(C_6H_4O_2)_2] + 1,5H_2O$. Schwer lösliche Platten. — $(NH_4)_2[Be(C_6H_4O_2)_2] + BeO + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(NH_4)_4[Be_3(C_6H_4O_2)_5] + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). — $(NH_4)_4[Be_3(C_6H_4O_2)_5] + 3BeO + 13H_2O$. Krystalle. — $Na_8[Be_5(C_6H_4O_2)_9] + BeO + 20H_2O$. Blättchen. — $K_8[Be_5(C_6H_4O_2)_9] + BeO + 9O_2H$. Nadeln.

Quecksilberchlorid-brenzcatechinat $C_6H_4(O\cdot HgCl)_2$ (?). Grünes Pulver. Zersetzt sich bei 150° (NEOGI, CHATTERJI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 225; *C.* **1928** II, 982). Unlöslich in Wasser, organischen Lösungsmitteln und verd. Mineralsäuren, löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Wird durch Natronlauge und Ammoniak zersetzt.

Dibrenzcatechinborsäure $H[B(C_6H_4O_2)_2]$ (E I 380). *B.* Beim Erhitzen des aus Brenzcatechin, Borsäure und Anilin in Wasser gebildeten Anilinsalzes im Vakuum auf 140° (HERMANS, *Z. anorg. Ch.* **142**, 107) oder auf 100° (MEULENHOFF, *R.* **44**, 153). Im Vakuum sublimierbar (H.; M.). Unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther, löslich in Pyridin und siedendem Wasser, leicht in Aceton (M.). — $NH_4[B(C_6H_4O_2)_2]$ (E I 381). Blättchen (ROSENHEIM, VERMEHREN, *B.* **57**, 1341; WEIL, ADLER, *B.* **57**, 2091). Sublimiert beim Erhitzen im Vakuum bei 130° unzersetzt (M.). Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser unter Hydrolyse (M., *R.* **44**, 156). — $Na[B(C_6H_4O_2)_2]$. Blättchen (R., V.; W., A.; M.). — $K[B(C_6H_4O_2)_2]$ (E I 381). Blättchen (R., V.; W., A.; H.; M.).

Brenzcatechinate von seltenen Erden. Folgende Komplexverbindungen des Brenzcatechins mit seltenen Erden wurden von FERNANDES (*G.* **56**, 684, 686) dargestellt: $HO\cdot Ce(C_6H_5O_2)_2$. Violetter Niederschlag. Oxydiert sich an der Luft unter Wärmeentwicklung. Explodiert beim Erhitzen auf 90°. — $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Ce(C_6H_4O_2) + 4H_2O$. Krystalliner Niederschlag, der sich bei langem Aufbewahren an der Luft bräunt. — $(NH_4)_2Ce(C_6H_4O_2)_2(C_6H_5O_2) + H_2O$. Dunkelviolette Krystalle. — $(NH_4)_3Ce(C_6H_4O_2)_3 + H_2O$. Hellvioletter mikrokrystalliner Niederschlag. — Die Violettfärbung bei der Einw. von Brenzcatechin auf Cersalze kann zum Nachweis von Cer auch neben anderen seltenen Erden dienen (F., *G.* **55**, 616). — Die farblosen Komplexsalze $HO\cdot La(C_6H_5O_2)_2$, $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot La(C_6H_4O_2) + 4H_2O$, $HO\cdot Pr(C_6H_5O_2)_2$, $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Pr(C_6H_4O_2) + 4H_2O$, $HO\cdot Nd(C_6H_5O_2)_2$ und $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Nd(C_6H_4O_2) + 4H_2O$ entsprechen in ihren Eigenschaften (außer der Farbe) den analog zusammengesetzten Cerverbindungen (F., *G.* **56**, 684, 686).

Ammoniumsalz der Tribrenzcatechinkieselsäure $(NH_4)_2[Si(C_6H_4O_2)_3]$. *B.* Beim Behandeln von 3 Mol Brenzcatechin und 1 Mol Siliciumtetrachlorid mit alkoh. Ammoniak (ROSENHEIM, SORGE, *B.* **53**, 938; Ro., RAIBMANN, SCHENDEL, *Z. anorg. Ch.* **196** [1931], 161). Tafeln. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (Ro., So.).

Tribrenzcatechintitansäure $H_2[Ti(C_6H_4O_2)_3]$ (vgl. E I 381). *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von 3 Mol Brenzcatechin auf 1 Mol Titan(IV)-chlorid in äther. Lösung und nachfolgendem Behandeln mit wäßr. Ammoniak (ROSENHEIM, SORGE, *B.* **53**, 936).

— $(NH_4)_2[Ti(C_6H_4O_2)_3] + H_2O$. Nadeln. Im durchfallenden Licht gelb. — $K_2[Ti(C_6H_4O_2)_3] + H_2O$. Nadeln. — Silbersalz. Gelbe Tafeln.

Ammoniumzirkonbrenzcatechinate: $2(NH_4)_2[Zr(C_6H_4O_2)_3] + C_6H_6O_2 + 5H_2O$. *B.* Beim Eintragen von Ammoniak in eine siedende wäßrige Lösung von 1 Mol Zirkonoxychlorid und 4 Mol Brenzcatechin (ROSENHEIM, RAIBMANN, SCHENDEL, *Z. anorg. Ch.* **196** [1931], 170; vgl. Ro., SORGE, *B.* **53**, 938). Nadeln. 100 g der bei 0° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,1824 g (Ro., RAI., SCH.). — $(NH_4)_2[Zr(C_6H_4O_2)_3] + C_6H_6O_2 + 1,5H_2O$. *B.* Wird gelegentlich als Nebenprodukt bei der Darstellung der vorangehenden Verbindung erhalten (Ro., RAI., SCH.). Nadeln. Geht beim Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak in die vorangehende Verbindung über.

Ammoniumthoriumbrenzcatechinate: $(NH_4)_2[Th(C_6H_4O_2)_3] + 5H_2O$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol Thoriumnitrat und 8 Mol Brenzcatechin mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak (ROSENHEIM, RAIBMANN, SCHENDEL, *Z. anorg. Ch.* **196** [1931], 173; vgl. Ro., SORGE, *B.* **53**, 938). Nadeln. — $(NH_4)_2[Th_3(C_6H_4O_2)_6(OH)_2] + 10H_2O$. *B.* Beim Kochen einer ammoniakalischen Lösung von 1 Mol Thoriumnitrat und 3 Mol Brenzcatechin (Ro., RAI., SCH.). Tafeln. Schwer löslich in Wasser.

Tribrenzcatechinzinnsäure $H_2[Sn(C_6H_4O_2)_3]$. Zur Konstitution der Salze vgl. ROSENHEIM, RAIBMANN, SCHENDEL, *Z. anorg. Ch.* **196** [1931], 160. — Von WEINLAND, MAIER (*Z. anorg. Ch.* **150**, 217) sind folgende krystallisierte, in Wasser meist nicht schwer lösliche Salze dargestellt worden, von denen sich einige beim Aufbewahren an der Luft allmählich dunkler färben: $(NH_4)_2[Sn(C_6H_4O_2)_3] + 2H_2O$; $K_2[Sn(C_6H_4O_2)_3] + 4^1/_2H_2O$; $Ag_2[Sn(C_6H_4O_2)_3] + 5H_2O$ (sehr schwer löslich in Wasser); $Mg[Sn(C_6H_4O_2)_3] + 6H_2O$; $Ca[Sn(C_6H_4O_2)_3] + 8H_2O$; $Ca[Sn(C_6H_4O_2)_3] + 3C_6H_6O_2 + 4H_2O$; $Ba[Sn(C_6H_4O_2)_3] + 9H_2O$; $Ba[Sn(C_6H_4O_2)_3] + 3C_6H_6O_2 + 10H_2O$; $Zn[Sn(C_6H_4O_2)_3] + 6H_2O$; $Al_2[Sn(C_6H_4O_2)_3]_3 + 30H_2O$; $Mn[Sn(C_6H_4O_2)_3] + 10H_2O$; Äthylendiaminsalz $C_2H_8N_2 + H_2[Sn(C_6H_4O_2)_3] + 2H_2O$ (schwer löslich in Wasser).

Vanadiumbrenzcatechinate. Folgende Salze wurden von ROSENHEIM, MONG (*Z. anorg. Ch.* **148**, 33) in hellbraunen Nadeln erhalten: $(NH_4)_2[(VO)(C_6H_4O_2)_2] + C_6H_6O_2 + 3H_2O$; $K_2[(VO)(C_6H_4O_2)_2] + C_6H_6O_2 + 10H_2O$; $Tl_2[(VO)(C_6H_4O_2)_2] + 2C_6H_6O_2$; Guanidinsalz $H_2[(VO)(C_6H_4O_2)_2] + C_6H_6O_2 + 2CH_5N_3 + H_2O$.

Inaktive Tribrenzcatechinarsensäure $H[As(C_6H_4O_2)_3]$ (E I 381). Die aus konzentrierten wäßrigen Lösungen von Brenzcatechin und Arsensäure sich ausscheidende krystallwasserhaltige Tribrenzcatechinarsensäure hat nach ROSENHEIM, PLATO (*B.* **58**, 2001; vgl. Ro., THON, *Z. anorg. Ch.* **167**, 15; Ro., *Z. anorg. Ch.* **200** [1931], 194, 199) die Konstitution $H[As(C_6H_4O_2)_3] + 5H_2O$, nach REIHLEN, SAPPER, KALL (*Z. anorg. Ch.* **144**, 218) die Konstitution $H[As(C_6H_4O_2)_2(H_2O)] + 4H_2O$. — $H[As(C_6H_4O_2)_3] + 3H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure oder Eisessig). Verwittert nicht an der Luft (WEINLAND, HEINZLER, *B.* **53**, 1359, 1363). — $H[As(C_6H_4O_2)_3] + 5H_2O$ (E I 381). Rhombisch bipyramidal (BEGER, *Zbl. Min.* **1920**, 129; *C.* **1920** III, 378; *B.* **53**, 1359). Bei Zimmertemperatur enthalten 100 g der wäßr. Lösung 42 g, 100 g der alkoh. Lösung 83 g (W., H., *B.* **53**, 1362). Ist in 1%iger wäßriger Lösung praktisch vollständig hydrolysiert (W., H., *B.* **53**, 1359). Gleichgewicht mit den Hydrolyseprodukten in 0,1 n-Lösung bei Zimmertemperatur: W., H. Gibt mit Alkaloiden sowie mit Pepton- und Eiweißlösungen in Wasser schwer lösliche Niederschläge (W., H., *B.* **53**, 1362). Läßt sich mit Cinchonin, Cinchonidin oder Chinin in optische Antipoden (s. u.) spalten (ROSENHEIM, PLATO, *B.* **58**, 2001). — Verbindung mit Methanol $H[As(C_6H_4O_2)_3] + H_2O + 2CH_3\cdot OH$. Krystalle (aus Methanol) (W., H.). — Verbindung mit Äthylalkohol $H[As(C_6H_4O_2)_3] + H_2O + 2C_2H_5\cdot OH$. Prismen (aus Alkohol) (W., H.). — $Li[As(C_6H_4O_2)_3] + 5H_2O$. Krystalle (W., H.). — $Hg[As(C_6H_4O_2)_3] + H_2O$. Braune, mikroskopische Krystalle (ROSENHEIM, THON, *Z. anorg. Ch.* **167**, 15). — $Al[As(C_6H_4O_2)_3]_3 + 15H_2O$. Krystalle (WEINLAND, HEINZLER, *B.* **53**, 1365). — $Tl[As(C_6H_4O_2)_3] + H_2O$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser (W., H.). — $Y[As(C_6H_4O_2)_3]_3 + 18H_2O$. Nadeln (W., H.). — $La[As(C_6H_4O_2)_3]_3 + 18H_2O$. Nadeln (W., H.). — $Ce[As(C_6H_4O_2)_3]_3 + 18H_2O$. Nadeln (W., H.). — $Cr[As(C_6H_4O_2)_3]_3 + 15H_2O$. Grünlichschwarze kubische Krystalle (W., H.; BEGER, *Zbl. Min.* **1920**, 131; *C.* **1920** III, 378). — $Co[As(C_6H_4O_2)_3]_2 + 10H_2O$ (E I 381). Rötlichviolette kubische Krystalle (BEGER, *Zbl. Min.* **1920**, 131; *C.* **1920** III, 378; *B.* **53**, 1360). — $[Co(NH_3)_6][As(C_6H_4O_2)_3]_3 + 3H_2O$. Gelbbraune Blättchen (WEINLAND, HEINZLER, *B.* **53**, 1365). — $[Co(NH_3)_5(H_2O)][As(C_6H_4O_2)_3]_3 + 3H_2O$. Braunrote Blättchen (W., H.). — $[Co(NH_3)_5Cl][As(C_6H_4O_2)_3]_2 + 2H_2O$. Kupferrote Krystalle (W., H.). — $Ni[As(C_6H_4O_2)_3]_2 + 10H_2O$ (E I 381). Blaue kubische Krystalle (BEGER, *Zbl. Min.* **1920**, 132; *C.* **1920** III, 378; *B.* **53**, 1360). — $[Ni(NH_3)_5(H_2O)][As(C_6H_4O_2)_3]_2 + 2H_2O$. Lila Tafeln (W., H.). — Guanidinsalz $H[As(C_6H_4O_2)_3] + CH_5N_3 + H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (W., H., *B.* **53**, 1361, 1368).

d-Tribrenzcatechinarsensäure $H[As(C_6H_4O_2)_3] + 5H_2O$. *B.* Bei der optischen Spaltung der dl-Tribrenzcatechinarsensäure mit Chinin oder Cinchonidin in Alkohol

(ROSENHEIM, PLATO, *B.* **58**, 2006). Tafeln (aus Wasser). $[\alpha]_D$: +409° (wäßr. Aceton; c = 4). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — $K[As(C_6H_4O_2)_3] + H_2O$. Tafeln. $[\alpha]_D$: +413,4° (wäßr. Aceton, c = 0,25). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und wäßr. Aceton. — $Ba[As(C_6H_4O_2)_3]_2 + 10H_2O$. Tafeln (aus Wasser). $[\alpha]_D$: +419° (Wasser; c = 0,3). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

l-Tribrenzcatechinarsensäure $H[As(C_6H_4O_2)_3] + 5H_2O$. *B.* Bei der optischen Spaltung der dl-Tribrenzcatechinarsensäure mit Cinchonin in Alkohol (ROSENHEIM, PLATO, *B.* **58**, 2001). — Tafeln (aus Wasser). $[\alpha]_D$: —446,4° (wäßr. Aceton; c = 1). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Racemisiert sich in neutraler Lösung langsam, in siedender schwach saurer Lösung momentan. — $NH_4[As(C_6H_4O_2)_3] + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). $[\alpha]_D$: —571° (wäßr. Aceton; c = 0,3). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton. — $K[As(C_6H_4O_2)_3] + H_2O$. Prismen (aus Wasser). $[\alpha]_D$: —459,9° (wäßr. Aceton; c = 0,4). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton. — $Ba[As(C_6H_4O_2)_3]_2 + 10H_2O$. Tafeln (aus Wasser). $[\alpha]_D$: —418° (Wasser; c = 0,5). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton.

Antimon(III)-monobrenzcatechinat $HO \cdot Sb(C_6H_4O_2)$ (H 767). Umsetzung mit organischen Verbindungen zu zusammengesetzten Antimonbrenzcatechinaten: I. G. Farbenind., D. R. P. 454761, 456858, 458089; *C.* **1928** I, 1232, 2456; II, 1618; *Frdl.* **16**, 2630, 2632.

Ammoniumsalz der Dibrenzcatechinantimonigsäure $NH_4[Sb(C_6H_4O_2)_2]$. *B.* Beim Eintragen von Antimontrioxyd in eine unter Einleiten von Stickstoff zum Sieden erhitzte ammoniakalische Brenzcatechin-Lösung bis zur Sättigung (ROSENHEIM, BULGRIN, *B.* **58**, 893; *Z. anorg. Ch.* **200** [1931], 183). Krystalle. Löslich in Wasser.

Tribrenzcatechinantimonsäure $H[Sb(C_6H_4O_2)_3]$. Die beim Abkühlen eines erwärmten Gemischs von Brenzcatechin und Antimonsäure in Wasser auskrystallisierende krystallwasserhaltige Tribrenzcatechinantimonsäure (WEINLAND, SCHOLDER, *Z. anorg. Ch.* **127**, 343, 353) hat nach ROSENHEIM (*Z. anorg. Ch.* **200** [1931], 186) die Konstitution $H[Sb(C_6H_4O_2)_3] + 7H_2O$, nach REIHLEN, SAPPER, KALL (*Z. anorg. Ch.* **144**, 220) die Konstitution $H[Sb(C_6H_4O_2)_2(H_2O)] + 6H_2O$. — $H[Sb(C_6H_4O_2)_3] + 3H_2O$ (W., SCH., *Z. anorg. Ch.* **127**, 348, 355). — $H[Sb(C_6H_4O_2)_3] + 7H_2O$. Grünliche Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen zu einer grünen Flüssigkeit (W., SCH.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, unlöslich in Methanol und Benzol. Die bei Zimmertemperatur gesättigte wäßrige Lösung enthält ca. 41% des Hydrats. Wird aus der konzentrierten wäßrigen Lösung durch Zusatz von 20%iger Salzsäure ausgefällt. In wäßr. Lösung tritt allmählich Hydrolyse ein. Zeigt wie die Salze sehr bitteren Geschmack (W., SCH.). — Folgende Salze der Tribrenzcatechinantimonsäure und weiterer Antimon(V)-brenzcatechinate wurden von WEINLAND, SCHOLDER (*Z. anorg. Ch.* **127**, 344, 355) in krystalliner Form erhalten: $NH_4[Sb(C_6H_4O_2)_3] + 1,5H_2O$; $3NH_3 + H[Sb(C_6H_4O_2)_3]$; $Na[Sb(C_6H_4O_2)_3] + 5,5H_2O$; $K[Sb(C_6H_4O_2)_3] + 1,5H_2O$; $K[Sb(C_6H_4O_2)_3] + 2C_6H_6O_2 + 3H_2O$; $K_2[(SbO_2)(C_6H_5O_2)_2(C_6H_4O_2)_3] + 6,5H_2O$; $Cu[Sb(C_6H_4O_2)_3]_2 + 10H_2O$; $Ag[Sb(C_6H_4O_2)_3] + H_2O$; $Mg[Sb(C_6H_4O_2)_3]_2 + C_6H_6O_2 + 4H_2O$; $Ca[Sb(C_6H_4O_2)_3]_2 + C_6H_6O_2 + 4H_2O$; $Ba[Sb(C_6H_4O_2)_3]_2 + 2C_6H_6O_2 + 4H_2O$; $Zn[Sb(C_6H_4O_2)_3]_2 + 10H_2O$; $Hg_3[(SbO)(C_6H_4O_2)_3]_2$; $Al[Sb(C_6H_4O_2)_3]_3 + 18H_2O$; komplexes Chromsalz; $Mn[Sb(C_6H_4O_2)_3]_2 + 10H_2O$; $Fe[Sb(C_6H_4O_2)_3]_2 + 10H_2O$; $Co[Sb(C_6H_4O_2)_3]_2 + 10H_2O$; $Ni[Sb(C_6H_4O_2)_3]_2 + 10H_2O$.

Wismutbrenzcatechinate. — Wismutmonobrenzcatechinat $HO \cdot Bi(C_6H_4O_2)$ (H 767). Diese Konstitution kommt nach ROSENHEIM (*Z. anorg. Ch.* **200** [1931], 180) der von WEINLAND, SPERL (*Z. anorg. Ch.* **150**, 82) als $H[Bi(C_6H_4O_2)_2]$ beschriebenen Verbindung zu. — $Bi(C_6H_5O_2)_2NO_3$. Goldgelbe Nadeln (W., SP.). — Folgende von ROSENHEIM, BARUTTSCHISKY (*B.* **58**, 892; vgl. R., *Z. anorg. Ch.* **200** [1931], 179, 197) dargestellte Salze sind gelbe Krystalle, deren wäßr. Lösungen an der Luft allmählich dunkel gefärbte wismuthaltige Niederschläge abscheiden: $NH_4[Bi(C_6H_4O_2)_2]$; $NH_4[Bi(C_6H_4O_2)_2] + C_6H_6O_2 + H_2O$; $Na[Bi(C_6H_4O_2)_2] + H_2O$; $K[Bi(C_6H_4O_2)_2] + C_6H_6O_2$; $Ba[Bi(C_6H_4O_2)_2]_2 + 2H_2O$.

Tribrenzcatechinchromsäure. Von WEINLAND, WALTER (*Z. anorg. Ch.* **126**, 149) sind folgende grünen krystallinen Salze der Tribrenzcatechinchromsäure dargestellt worden: $(NH_4)_2H[Cr(C_6H_4O_2)_3]$; $(NH_4)_2H[Cr(C_6H_4O_2)_3] + H_2O$; $(NH_4)_3[Cr(C_6H_4O_2)_3] + H_2O$; $Li_3[Cr(C_6H_4O_2)_3] + 9H_2O$; $Na_3[Cr(C_6H_4O_2)_3] + 9H_2O$; $KH_2[Cr(C_6H_4O_2)_3]$; $K_3[Cr(C_6H_4O_2)_3] + 2H_2O$; $Mg(NH_4)[Cr(C_6H_4O_2)_3]$; $CaK[Cr(C_6H_4O_2)_3] + 2H_2O$; $Sr_3[Cr(C_6H_4O_2)_3]_2 + 9H_2O$; $Ba_3[Cr(C_6H_4O_2)_3]_2 + 9H_2O$; $Ba(NH_4)[Cr(C_6H_4O_2)_3] + 6H_2O$; $BaNa[Cr(C_6H_4O_2)_3] + aq$; $BaK[Cr(C_6H_4O_2)_3] + 6H_2O$; $Al[Cr(C_6H_4O_2)_3] + 6H_2O$; $Cr[Cr(C_6H_4O_2)_3] + 6H_2O$; $Na[Cr(NH_3)_5Cl][Cr(C_6H_4O_2)_3] + 3H_2O$; $MnK[Cr(C_6H_4O_2)_3]$; $CoK[Cr(C_6H_4O_2)_3] + 6H_2O$; Guanidinsalz $H_2[Cr(C_6H_4O_2)_3] + CH_5N_3$. — $Cr[As(C_6H_4O_2)_3]_3 + 15H_2O$ s. S. 772.

Guanidinsalz eines Brenzcatechinmolybdits $H_2[Mo^VO_2(OH)(C_6H_4O_2)] + 2CH_5N_3 + 1,5H_2O$. Einheitlichkeit fraglich (ROSENHEIM, NERNST, *Z. anorg. Ch.* **214** [1933], 213). *B.* Beim Erhitzen von $(NH_4)_2[Mo^VOCl_5]$ mit Brenzcatechin und Guanidincarbonat in Wasser (WEINLAND, HUTHMANN, *Ar.* **1924**, 335, 342). Rötlichbraune Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser (W., H.).

Molybdänsäurebrenzcatechinate (H 381). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 53: Molybdän [Berlin 1935], S. 338. Zur Formulierung vgl. a. FERNANDES, *R. A. L.* [6] 1, 440; *G.* 55, 428. — $(NH_4)H[MoO_3(C_6H_4O_2)] + 0,5H_2O$ (E I 381). Rhombisch bipyramidal (BEGER, *Zbl. Min.* 1920, 137; *C.* 1920 III, 378). — $KH[MoO_3(C_6H_4O_2)] + 2H_2O$. Rotbraune Tafeln. Löslich in Wasser mit orangeroter Farbe (WEINLAND, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* 150, 180, 195). — $BaH_2[MoO_3(C_6H_4O_2)]_2 + 3H_2O$. Rotbraune Tafeln (aus Wasser) (W., HUTHMANN, *Ar.* 1924, 336). — Guanidinsalz $H_2[MoO_3(C_6H_4O_2)] + CH_5N_3$. *B.* Beim Aufbewahren von Molybdän(VI)-oxyd oder Ammoniumparamolybdat $5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 + 7H_2O$ mit Brenzcatechin und Guanidincarbonat in Wasser (W., H., *Ar.* 1924, 337). Rubinrote Prismen. Monoklin-prismatisch; D: 1.8 (RIEDENAUER bei W., Mitarb., *Z. anorg. Ch.* 150, 198).

$(NH_4)_2[C_6H_4(Mo_3O_{10})_2] + 2NH_3 + 10H_2O$. Braunrote Säulen. Löslich in Alkohol. Löst sich in Wasser, läßt sich aber nicht daraus umkrystallisieren (WEINLAND, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* 150, 195).

$(NH_4)_2[MoO_2(C_6H_4O_2)_2] + 2H_2O$. Fast schwarze Prismen. Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol (WEINLAND, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* 150, 196). — $K_2[MoO_2(C_6H_4O_2)_2] + 2H_2O$. Dunkelrote, fast schwarze Krystalle (W., Mitarb.). — $K_2[MoO_2(C_6H_4O_2)_2] + C_6H_6O_2 + H_2O$. Tiefrote Krystalle. Löslich in Wasser, Alkohol und Methanol (W., Mitarb., *Z. anorg. Ch.* 150, 197). — Guanidinsalze: $H_2[MoO_2(C_6H_4O_2)_2] + 2CH_5N_3 + C_2H_5 \cdot OH + H_2O$. Braunrote Prismen (aus Alkohol) (W., HUTHMANN, *Ar.* 1924, 338). — $H_2[MoO_2(C_6H_4O_2)_2] + C_6H_6O_2 + 2CH_5N_3$. Dunkelbraune Prismen (aus Wasser). Löslich in Alkohol und Methanol (W., H., *Ar.* 1924, 337). — Äthylendiaminsalze: $H_2[MoO_2(C_6H_4O_2)_2] + C_2H_8N_2 + 2H_2O$. Braunrote Tafeln (aus Alkohol) (W., H., *Ar.* 1924, 339). — $H_2[MoO_2(C_6H_4O_2)_2] + C_6H_6O_2 + C_2H_8N_2 + 0,5H_2O$. Braunrote Stäbchen (aus Methanol) (W., H.). — $H_2[MoO_2(C_6H_4O_2)_2] + 1,5\,C_6H_6O_2 + C_2H_8N_2 + H_2O$. Braune Krystalle (aus Wasser) (W., H.). — $H_2[MoO_2(C_6H_4O_2)_2] + 3C_6H_6O_2 + C_2H_8N_2 + H_2O$. Rotbraune Säulen. Löslich in Alkohol und Methanol (W., H., *Ar.* 1924, 338).

Ammoniumthiomolybdänsäuremonobrenzcatechinat $(NH_4)H[MoO_2S(C_6H_4O_2)] + 3H_2O$. Tabakbraune Krystalle. Leicht löslich in Wasser (FERNANDES, PALAZZO, *G.* 57, 572).

Wolframsäurebrenzcatechinate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 54: Wolfram [Berlin 1933], S. 337. Zur Formulierung vgl. a. FERNANDES, *R. A. L.* [6] 1, 440; *G.* 55, 424. — $(NH_4)H[WO_3(C_6H_4O_2)] + H_2O$. Dunkelbraune Krystalle (FERNANDES, *G.* 55, 434). — $KH[WO_3(C_6H_4O_2)] + H_2O$. Braune Krystalle. Zersetzt sich beim Kochen der wäßr. Lösung (F., *G.* 55, 431, 435). — $TlH[WO_3(C_6H_4O_2)] + H_2O$. Brauner pulveriger Niederschlag (F., *G.* 55, 436).

$(NH_4)_2[WO_2(C_6H_4O_2)_2] + H_2O$. Dunkelgrüne Krystalle. Leicht löslich in Wasser (WEINLAND, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* 150, 198). — $(NH_4)H[WO_2(C_6H_4O_2)_2]$. Schwarzbraune Krystalle (FERNANDES, *G.* 55, 436).

Uranbrenzcatechinate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 55: Uran [Berlin 1936], S. 176. — Uranylbrenzcatechinat $UO_2(C_6H_4O_2) + H_2O$. Fast schwarzes, mikrokrystallines Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Alkohol und Aceton (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 240, 258). — Über Uransäurebrenzcatechinate vgl. FERNANDES, *R. A. L.* [6] 1, 440; *G.* 55, 424.

Manganbrenzcatechinate. $Mn[Sn(C_6H_4O_2)_3] + 10H_2O$ s. S. 772. — $Mn[Sb(C_6H_4O_2)_3]_2 + 10H_2O$ s. S. 773. — $MnK[Cr(C_6H_4O_2)_3]$ s. S. 773.

$Mn_3(OH)_2(C_6H_4O_2)_2 + 10H_2O$. Farbloses Pulver. Wird beim Aufstreichen auf Ton dunkel (WEINLAND, SPERL, *Z. anorg. Ch.* 150, 70, 77). Schwer löslich in Wasser. — $(NH_4)_2[Mn(C_6H_4O_2)_2] + 5H_2O$. Grüne mikroskopische Nadeln. Ist in trocknem Zustand schwarz. Löst sich, wie auch die beiden folgenden Salze, in Wasser sehr schwer mit blauer Farbe, die beim Verdünnen in Grün, beim Ansäuern in Braun umschlägt. Riecht nach Ammoniak (W., S.). — $Na_2[Mn(C_6H_4O_2)_2] + {}^1/_2NaOH + 6H_2O$. Dunkelgrüne Nadeln. Bildet nach dem Trocknen ein schwarzes Pulver (W., S.). — $K_2[Mn(C_6H_4O_2)_2] + 3H_2O$. Etwas leichter löslich in Wasser als das Natriumsalz (W., S.).

Eisenbrenzcatechinate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 59: Eisen, Teil B [Berlin 1932], S. 551, 801. — Eisen(II)-salz der Tribrenzcatechinantimonsäure s. S. 773. — Kaliumsalz der Tribrenzcatechineisen(III)-säure $K_3[Fe(C_6H_4O_2)_3] + 2H_2O$ (E I 381). Wird von REIHLEN (*Z. anorg. Ch.* 123, 182) als $K_3[Fe(C_6H_4O_2)_2(H_2O)] + H_2O$ formuliert. Zur Bildung vgl. BINDER, *Fr.* 66, 6. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 18°: R., *Z. anorg. Ch.* 123, 175, 190. Magnetische Susceptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] 6, 496; *C.* 1928 II, 2626. Kann als Tageslichtentwickler für photographische Platten (B., *Phot. Korresp.* 63, 111; *C.* 1927 I, 3240) sowie als Indikator in der Acidimetrie und Alkalimetrie dienen (B., *Fr.* 66, 3).

Dibrenzcatechineisen(III)-säure $H[Fe(C_6H_4O_2)_2] + 2H_2O$ (E I 381). Wird von REIHLEN (*Z. anorg. Ch.* 123, 182) als $H[Fe(C_6H_4O_2)_2(H_2O)] + H_2O$ formuliert. Rötlichviolette

Tafeln, die bei fortschreitender Oxydation in blaue und fast schwarze Krystalle übergehen und schließlich ein grünschwarzes nichtkrystallines Pulver bilden (ZETZSCHE, Mitarb., *A.* **435**, 241, 255; vgl. Z., LOOSLI, *A.* **445**, 289). — $K[Fe(C_6H_4O_2)_2]+H_2O$ (E I 381). Magnetische Susceptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6**, 494; *C.* **1928** II, 2626.

Kobaltbrenzcatechinate. Zur Konstitution der von WEINLAND, DÖTTINGER (*Z. anorg. Ch.* **102** [1918], 234; **111**, 170) dargestellten komplexen Kobalt(II)-salze des Brenzcatechins vgl. REIHLEN, *Z. anorg. Ch.* **123**, 173. — $Co(C_6H_5O_2)_2$. Schwarz (R., *Z. anorg. Ch.* **123**, 176, 194). — $H_2[Co(C_6H_4O_2)_2]+H_2O$. Im Original als $H[Co(C_6H_4O_2)(C_6H_5O_2)(H_2O)]$ formuliert. Blau (R., *Z. anorg. Ch.* **123**, 176, 194). — $H_4[Co(C_6H_4O_2)_3]+5^1/_2H_2O$ (E I 381). Rot (R., *Z. anorg. Ch.* **123**, 176, 194). — $KH[Co(C_6H_4O_2)_2]+2H_2O$ (E I 381). Konnte von REIHLEN (*Z. anorg. Ch.* **123**, 177) nicht wieder erhalten werden. — $2Na_2[Co(C_6H_4O_2)_2]+3NaOH+14H_2O$. Rote Tafeln. Löst sich in Wasser sehr leicht mit roter Farbe. Färbt sich an der Luft dunkel (WEINLAND, DÖTTINGER, *Z. anorg. Ch.* **111**, 170). — $Co_3(C_6H_4O_2)_2(OH)_2+8H_2O$. Blaßrotes Pulver. Färbt sich an der Luft rasch dunkel. Schwer löslich in Wasser (W., D.). — $Co(C_6H_5O_2)(CH_3\cdot CO_2)+H_2O$. Blaue Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (W., D.).

$Co(C_6H_5O_2)_2+2NH_3$ (E I 381). Wird von WEINLAND, DÖTTINGER (*Z. anorg. Ch.* **102** [1918], 229; E I 381) als $(NH_4)_2[Co(C_6H_4O_2)_2]$, von REIHLEN (*Z. anorg. Ch.* **123**, 176, 193) als $H_2[Co(C_6H_4O_2)_2(NH_3)_2]$ formuliert; vgl. a. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 58: Kobalt, Teil B [Berlin 1930], S. 43. Rote Krystalle (R., *Z. anorg. Ch.* **123**, 193). — $Co(C_6H_5O_2)_2+NH_3+C_6H_6O_2$. Zur Formulierung vgl. GMELINS Handbuch, 8. Aufl., Kobalt, Teil B, S. 44. Schwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und verd. Natronlauge mit tiefroter Farbe. Färbt sich mit Kalilauge blau (R., *Z. anorg. Ch.* **123**, 193).

$K_2H[Co(C_6H_4O_2)_3]+2H_2O$. Grünschwarze Nadeln. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 18°: REIHLEN, *Z. anorg. Ch.* **123**, 190. — $K_4[Co(C_6H_4O_2)_3]+4H_2O$ (E I 381). Schmutzig rote Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 18°: R., *Z. anorg. Ch.* **123**, 190, 192.

Kobaltsalze der Tribrenzcatechinarsensäure s. S. 772. — Kobalt(II)-salz der Tribrenzcatechinantimonsäure s. S. 773. — Kobalt(II)-kaliumsalz der Tribrenzcatechinchromsäure s. S. 773.

Nickelbrenzcatechinate. $Ni_3(C_6H_4O_2)_2(OH)_2+5H_2O$. Hellgrünes Pulver. Färbt sich an der Luft grau. Schwer löslich in Wasser (WEINLAND, DÖTTINGER, *Z. anorg. Ch.* **111**, 171). — $Na_2[Ni(C_6H_4O_2)_2]+12H_2O$. Wird von REIHLEN (*Z. anorg. Ch.* **123**, 176) als $Na_2[Ni(C_6H_4O_2)_2(H_2O)_2]+10H_2O$ formuliert. Dunkelgrüne Tafeln (W., D., *Z. anorg. Ch.* **111**, 172). Monoklin prismatisch (BEGER, *Z. anorg. Ch.* **111**, 173; *Zbl. Min.* **1920**, 133; *C.* **1920** III, 378). Leicht löslich in Wasser mit grüner Farbe (W., D.). — $Na_2[Ni(C_6H_4O_2)_2]+Na_4[Ni(C_6H_4O_2)_3]+18H_2O$. Blaßgrüne Blättchen. Färbt sich an der Luft grau. Sehr leicht löslich in Wasser (W., D., *Z. anorg. Ch.* **111**, 172). — Nickelsalze der Tribrenzcatechinarsensäure s. S. 772. — Nickel(II)-salz der Tribrenzcatechinantimonsäure s. S. 773.

Folgende additionellen Verbindungen des Brenzcatechins wurden durch Dampfdruckmessung nachgewiesen (WEISSENBERGER, *Z. anorg. Ch.* **152**, 336; vgl. W., HENKE, BREGMANN, *M.* **46**, 471). — Verbindung mit Äthylalkohol $C_6H_6O_2+2C_2H_6O$. — Verbindung mit Diäthyläther $C_6H_6O_2+2C_4H_{10}O$. — Verbindung mit Aceton $C_6H_6O_2+2C_3H_6O$.

Verbindung mit Diäthylamin. $2C_6H_6O_2+C_4H_{11}N$. *B.* Aus den Komponenten in wasserfreiem Äther (McCANCE, *Biochem. J.* **19**, 1030). Tafeln (aus Benzol). F: 78—79°. Leicht löslich in Wasser und Äther, schwerer in Benzol und Petroläther. Wird bei längerem Aufbewahren braun. Ist in saurer Lösung vollkommen dissoziiert.

Verbindungen mit Äthylendiamin. Die folgenden Verbindungen sind durch thermische Analyse nachgewiesen (PUSHIN, SLADOVICH, *Soc.* **1928**, 841). — $3C_6H_6O_2+C_2H_8N_2$. F: 69,2°. Bildet Eutektika mit Brenzcatechin (F: 64°; 80 Mol-% Brenzcatechin) und mit der folgenden Verbindung. — $2C_6H_6O_2+C_2H_8N_2$. F: 71°. Bildet Eutektika mit der vorangehenden Verbindung (F: ca. 66°; ca. 72 Mol-% Brenzcatechin) und mit der folgenden Verbindung. — $C_6H_6O_2+C_2H_8N_2$. F: ca. 73°. Bildet Eutektika mit der vorangehenden Verbindung (F: 60°; 60 Mol-% Brenzcatechin) und mit Äthylendiamin (F: 2°; 15 Mol-% Brenzcatechin). — Äthylendiaminsalze eines komplexen Zinnbrenzcatechinats s. S. 772; von Molybdänbrenzcatechinaten s. S. 774.

Umwandlungsprodukte des Brenzcatechins, deren Konstitution nicht feststeht.

Verbindung $C_{13}H_{11}O_4As = (C_6H_4O_2)_2As\cdot CH_3$ (Dibrenzcatechinmethylarsonsäure). *B.* Aus Brenzcatechin und Methylarsonsäure in warmem Eisessig (ENGLUND, *J. pr.* [2] **120**, 122). — Gelbe Krystalle. — Wird durch wasserhaltige Lösungsmittel gespalten.

Verbindung $C_{14}H_{11}O_6As = (C_6H_4O_2)_2As \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Dibrenzcatechinarsonoessigsäure). Zur Konstitution vgl. ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 122; *N. Acta Soc. Scient. upsal.* [4] **8**, Nr. 3, S. 10; *C.* **1932** II, 999. — *B.* Aus Brenzcatechin und Arsonoessigsäure in heißem Eisessig (E., *B.* **59**, 2669). — Krystalle mit $1 C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 146° (E., *B.* **59**, 2669). Löslich in Alkohol. — Wird durch wasserhaltige Lösungsmittel gespalten (E., *B.* **59**, 2670). Gleichgewicht der Reaktion $(HO)_2OAs \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 2C_6H_6O_2 \rightleftharpoons (C_6H_4O_2)_2As \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 3H_2O$ in Eisessig bei 25°: E., *B.* **59**, 2670; *J. pr.* [2] **122**, 131.

Verbindung $C_{15}H_{13}O_6As = (C_6H_4O_2)_2As \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Dibrenzcatechinarsonoessigsäure-methylester). *B.* Aus Brenzcatechin und Arsonoessigsäuremethylester in Eisessig (ENGLUND, *B.* **59**, 2670). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 117°.

Verbindung $C_{16}H_{16}O_4N_2$. Das Mol.-Gew. ist nach RAST bestimmt (POLLAK, *Bio. Z.* **198**, 311, 313). — *B.* In geringer Menge aus Brenzcatechin in wäßrig-alkoholischem Ammoniak beim Behandeln mit Benzochinon (SCHWERDTEL, *Bio. Z.* **201**, 436) oder weniger gut mit Hämin (P., *Bio. Z.* **198**, 312; vgl. a. BRUGSCH, P., *Bio. Z.* **147**, 253). — Gelbe, etwas blaustichige Nadeln. F: 192—193° (korr.) (P.), 194—195° (korr.) (SCH.). Unlöslich in Wasser (P.). Löst sich in Chloroform, Eisessig, Pyridin und wäßr. Ammoniak mit roter, in Mineralsäuren mit blauer Farbe (P.). — Hydrochlorid $C_{16}H_{16}O_4N_2 + HCl$ (bei 100° im Vakuum). Blaue Krystalle (aus verd. Salzsäure) (P.; SCH.). Zersetzt sich bei 210° (korr.) (P.). Unbeständig (SCH.). [BEHRLE]

Funktionelle Derivate des Brenzcatechins.

1-Oxy-2-methoxy-benzol, Brenzcatechinmonomethyläther, Guajacol $C_7H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 768; E I 382).

Bildung und Darstellung.

B. In geringer Menge bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Anisol in Gegenwart von wenig Eisen(II)-sulfat in Wasser (MAGIDSON, PREOBRASHENSKI, *Trudy chim.-farm. Inst.*, **1926**, Lieferung **16**, 66; *C.* **1928** I, 35). Über Bildung durch Methylierung von Brenzcatechin mit Kaliummethylsulfat (H 768; E I 382) oder mit Dimethylsulfat und Alkalilauge vgl. TANAKA, ISHIMASA, KOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 525, 7; *C.* **1926** I, 1640. Beim Erhitzen von Veratrol mit Fullererde, gebranntem Alaun oder Zinksulfat auf 180° (TAKAGI, ISHI., *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, 19; *C.* **1926** I, 63). Neben anderen Produkten beim Überleiten von Vanillin über fein verteiltes Nickel bei 370—390° (MAILHE, *Bl.* [4] **39**, 922). — Zur Darstellung aus o-Anisidin vgl. CHEMNITIUS, *P. C. H.* **68**, 675; *C.* **1928** I, 1069; J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 205. Gewinnung aus Holzteer durch partielle Neutralisation und Extraktion: Verein f. Chem. Ind., D.R.P. 484539; *Frdl.* **16**, 2904.

Physikalische Eigenschaften.

F: 28,3° (PUSCHIN, PINTER, *Ph. Ch.* [A] **142**, 215), 28,65° (HASSELBLATT, *Z. anorg. Ch.* **119**, 345), 32° (MAMELI, COCCONI, *G.* **53**, 157). Erstarrungstemperatur zwischen 1 kg/cm² (28,3°) und 1981 kg/cm² (60,1°): PU., *Soc.* **125**, 2629; zwischen 1 kg/cm² (28,4°) und 2000 kg/cm² (60,0°): HA. Kp_{760}: 205,05° (LECAT, *R.* **47**, 16); $Kp_{715,1}$: 202,3° (MCEWEN, *Soc.* **123**, 2286). Van der Waalssche Konstante: WEISSENBERGER, HENKE, BREGMANN, *M.* **46**, 471. D_4^{30}: 1,1236 (PU., PI.). Viscosität bei 30°: 0,0445 g/cm sec (PU., PI.). Krystallisationsgeschwindigkeit unter hohen Drucken: HASSELBLATT. $n_D^{24,6}$: 1,5341 (MCE.). Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Fluorescenzspektrum des Dampfes: MARSH, *Soc.* **125**, 419, 420. Beugung von Röntgenstrahlen an flüssigem Guajacol: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **2**, 363; *C.* **1928** I, 2694. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen festem und flüssigem Guajacol: FAIRBROTHER, WORMWELL, *Soc.* **1928**, 1995.

Bei 20° lösen 100 g Glycerin (D: 1,2303) 9,05 g, 100 g Glycerin (D: 1,2612) 13,1 g Guajacol (ROBORGH, *Pharm. Weekb.* **64** [1927], 1208). Gegenseitige Löslichkeit von Glycerin und Guajacol: MCEWEN, *Soc.* **123**, 2285. Die obere kritische Lösungstemperatur des Systems mit Glycerin liegt bei 83,5°, die untere bei 39,5° (MCE.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 4; *C.* **1925** I, 1557. Thermische Analyse des binären Systems mit Naphthalin (Eutektikum bei 18° und 82 Mol-% Guajacol): PUSCHIN, VAIĆ, *M.* **47**, 534; mit der α-Modifikation der Chloressigsäure (Eutektikum bei 13,5° und 78,2 Gew.-% Guajacol) und mit der β-Modifikation der Chloressigsäure (Eutektikum bei 10,2° und 75,2 Gew.-% Guajacol): MAMELI, COCCONI, *G.* **53**, 158; mit Harnstoff (Eutektikum bei 24,5° und 94 Mol-% Guajacol): PU., KÖNIG, *M.* **49**, 80; mit Urethan

(Eutektikum bei 5° und 60 Mol-% Guajacol) und mit Anilin, o- und p-Toluidin, β-Naphthylamin, Diphenylamin und Pyridin: Pu., V.; mit Äthylendiamin (s. a. S. 779): Pu., SLADOVICH, *Soc.* **1928**, 842. Guajacol enthaltende binäre Azeotrope s. in der untenstehenden Tabelle. Dampfdruck, Viscosität und Oberflächenspannung der binären Gemische mit Benzol, Äthylalkohol, Äthyläther und Aceton bei 17°: WEISSENBERGER, HENKE, BREGMANN, *M.* **46**, 472; vgl. W., *Z. anorg. Ch.* **152**, 336. Dichte und Viscosität der binären Gemische mit Benzol, Toluol, Aceton, Anilin, Methylanilin, Dimethylanilin, o-Toluidin, Phenylhydrazin, Pyridin und Chinolin bei 30°: PUSCHIN, PINTER, *Ph. Ch.* [A] **142**, 216. Bewegung auf Wasser: ZAHN, *R.* **45**, 790. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen flüssigem Guajacol und wäßr. Lösungen verschiedener Elektrolyte: FREUNDLICH, GYEMANT, *Ph. Ch.* **100**, 190. Kataphorese von Wasser und wäßr. Lösungen in Guajacol: GYEMANT, *Ph. Ch.* **102**, 81.

Guajacol enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Guajacol	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Guajacol
1.4-Dibrom-benzol [1]	ca. 205	98,5(?)	Citronellal [1] . . .	204,55	86,5
Benzylalkohol [3] . .	204,25	57	Acetophenon [2] . .	205,3	67,5
Benzylformiat [1] . .	206,2	ca. 90	Acetamid [1] . . .	204,55	92,5
Glykol [2]	190,4	54	Äthylanilin [1] . . .	ca. 204,9	—

[1]) LECAT, *R.* **47**, 16. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 172, 292. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 112.

Geringe Mengen Guajacol erhöhen die Lichtbeständigkeit von Eosin BB und Erythrosin B auf Wolle und von Dianilblau, Benzoazurin, Kongorot, Kongobrilliant R und Benzopurpurin 4 B auf Baumwolle (GILLET, GIOT, *C. r.* **176**, 1559) und hemmen die Autoxydation von Aldehyden und Fetten (MOUREU, DUFRAISSE, *C. r.* **174**, 259; vgl. a. TARADOIRE, *C. r.* **182**, 62).

Chemisches Verhalten.

Guajacol liefert bei der elektrolytischen Oxydation in verd. Schwefelsäure an einer Blei(IV)-oxyd-Anode mit Diaphragma Fumarsäure, Kohlendioxyd und andere Produkte, ohne Diaphragma Bernsteinsäure, wenig Biguajacol (Syst. Nr. 597) und sehr wenig Brenzcatechin, Kohlendioxyd und andere Produkte (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* **7**, 137). Kupfersalze katalysieren die Oxydation von Guajacol wie Oxydasen und Peroxydasen (s. S. 778) (VALDIGUIÉ, *C. r. Soc. Biol.* **88**, 1091; *C.* **1923** III, 426). Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platin in Eisessig Cyclohexan, Cyclohexanol, Hexahydroguajacol, Methanol, wenig Methan und andere Produkte (WASER, Mitarb., *Helv.* **12**, 441). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter 300 mm Druck bei 180° erhält man Hexahydroguajacol neben Brenzcatechin, Phenol und Cyclohexanol (MARTY, *C. r.* **187**, 48). Eine äther. Lösung von Guajacol liefert bei allmählicher Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure 3.5-Dinitro-guajacol (BAKER, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 156). Gibt bei der Einw. von Dischwefeldichlorid in Gegenwart von Aluminiumamalgam in Schwefelkohlenstoff anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 40° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 2735) (SEN, RÂY, *Soc.* **1926**, 1140). Liefert beim Erwärmen mit 0,5 Mol Tellurtetrachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad 3-Oxy-4-methoxy-phenyltellurtrichlorid (Syst. Nr. 1591a) und ein unlösliches braungelbes amorphes Pulver, das sich bei ca. 180° zersetzt (MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 2314). Mit 0,25 Mol Siliciumtetrachlorid erhält man bei ca. 150° Kieselsäure-tetrakis-[2-methoxy-phenylester] (JÖRG, STETTER, *J. pr.* [2] **117**, 310). Gibt beim Kochen mit Quecksilber(II)-acetat in Alkohol + Eisessig 3.5-Bis-acetoxymercuri-guajacol (MAMELI, *G.* **52** II, 25). Reaktion mit Blei(IV)-oxyd und Jod oder Wismutsäure und Jod in feuchtem Äther bei —80°: GOLDSCHMIDT, *B.* **55**, 3196.

HO· S_2 ·O·CH$_3$ / CH$_3$·O· S_2 ·OH

Guajacolnatrium gibt bei der Einw. von Benzylchlorid in Benzol oder Toluol neben 3(?)-Benzyl-guajacol hauptsächlich Guajacolbenzyläther (CLAISEN, *Z. ang. Ch.* **36**, 478; *A.* **442**, 244). Liefert mit Triphenylcarbinol bei Gegenwart von Schwefelsäure in warmem Eisessig ein Gemisch der beiden Monomethyläther des 3.4-Dioxy-tetraphenylmethans (HARDY, *Soc.* **1929**, 1004). Guajacol kondensiert sich mit Chloralhydrat in Gegenwart von gepulvertem Kaliumcarbonat bei Zimmertemperatur zu Trichlormethyl-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-carbinol, in Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig zu 2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-äthan (PAULY, SCHANZ, *B.* **56**, 982). Liefert bei der Einw. auf ein durch Erhitzen von Acetanhydrid mit wenig konz. Schwefelsäure auf 80° bereitetes Acetylierungsgemisch bei Zimmertemperatur Guajacolacetat und 4-Methoxy-3-acetoxy-acetophenon; beim Kochen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure

bildet sich nur Guajacolacetat (SCHNEIDER, KRAFT, *B.* **55**, 1896). Acetyliert man mit Acetanhydrid bei Gegenwart von trocknem Zinkchlorid unter Erwärmen und zersetzt mit Wasserdampf, so erhält man 4-Oxy-3-methoxy-acetophenon neben 3-Oxy-4-methoxy-acetophenon und wenig 2-Oxy-3-methoxy-acetophenon (REICHSTEIN, *Helv.* **10**, 394). Guajacol gibt mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 3-Oxy-4-methoxy-acetophenon und andere Produkte (R.). Liefert beim Erwärmen mit Trichloressigsäure und Natronlauge auf 100° neben wenig 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und sehr wenig Vanillin einen in Natronlauge mit blauvioletter Farbe löslichen, roten sirupösen Farbstoff (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 146).

Biochemisches Verhalten.

Zur Bildung von Tetraguajacchinon $C_{28}H_{24}O_8$ (H 769, 770) durch Oxydation von Guajacol mit Luft in Gegenwart von Oxydasen (Laccasen) aus verschiedenen Pilzen vgl. FLEURY, *C. r.* **178**, 814, 1027; **179**, 709; *Bl. Soc. Chim. biol.* 7, 188; *C.* **1925** I, 2450; WIELAND, FISCHER, *B.* **59**, 1187; LUTZ, *C. r.* **183**, 96, 918; **189**, 63; LABROUSSE, SAREJANNI, *C. r.* **189**, 807. Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Peroxydase aus Mangoldwurzeln und Kartoffeln: GALLAGHER, *Biochem. J.* **17**, 523; aus Meerrettich: BANSI, UCKO, *H.* **157**, 205, 216; **159**, 242; aus menschlichem Blut: BACH, ZUBKOWA, *Bio. Z.* **125**, 288.

Guajacol wird von Hunden bei gleichzeitiger oraler Verabreichung von Natriumsulfat, $NaHSO_3$ oder Cystin in Form des Schwefelsäureesters ausgeschieden (HELE, *Biochem. J.* **18**, 111). Verteilung im Organismus des Kaninchens nach intrastomachaler Verabreichung: JÜRGENS, *Z. exp. Path. Therap.* **21**, 214; *C.* **1920** III, 565. —Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 204; vgl. a. BUSACCA, *Arch. Farmacol. sperim.* **28**, 172; *C.* **1920** III, 725. Wirkung auf Paramaecien: HEGNER, SHAW, MANWELL, *Am. J. Hyg.* **8** [1928], 571. Zur Wirkung auf Tuberkelbacillen vgl. COURMONT, MOREL, BAY, *Parf. mod.* **21**, 161, 167; *C.* **1928** II, 2198, 2199; SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 133; *C.* **1925** I, 2699. Giftwirkung auf Pflanzen: CIAMICIAN, RAVENNA, *C. r.* **171**, 837.

Verwendung; Analytisches.

Überführung in Harze und Öle durch Kondensation mit Aldehyden: Höchster Farbw., D.R.P. 364043, 388792, 388793, 388794, 388795; *C.* **1923** II, 921; **1924** II, 550; *Frdl.* **14**, 1174, 1175, 1176, 1177, 1178.

Guajacol gibt mit seleniger Säure in konz. Schwefelsäure eine dunkel olivgrüne Färbung (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 813; *C.* **1926** II, 926). Mit Antimonpentachlorid in Chloroform entsteht eine grüne Lösung (STEINLE, KAHLENBERG, *J. biol. Chem.* **67**, 458). Gibt bei 30 Min. langem Erwärmen mit Millons Reagens in salpetersaurer Lösung eine schwache Orangefärbung; nach Zusatz von Formaldehyd-Lösung wird die Lösung grünlichgelb (CHAPIN, *J. ind. Eng. Chem.* **12** [1920], 772). Gibt mit einer Lösung von Phosphormolybdänsäure und Ammoniummetavanadat in Schwefelsäure bei Zimmertemperatur eine blaue bis grüne, in der Hitze eine olivgrüne Färbung (PARRI, *Giorn. Farm. Chim.* **73** [1924], 132), mit einer Lösung von Wolframsäure, Phosphorsäure und wenig Molybdänsäure in verd. Salzsäure eine intensiv violette Färbung (REIF, *Bio. Z.* **161**, 129). Farbreaktionen mit verschiedenen Aldehyden in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68** [1927], 564; mit wäßrigen oder alkoholischen Kohlenhydrat-Lösungen in Gegenwart von Schwefelsäure: E., *P. C. H.* **69** [1928], 597. Farbreaktionen mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton und Brenztraubensäure beim Unterschichten mit konz. Schwefelsäure: QUASTEL, *Biochem. J.* **18**, 371. Gibt mit β-Benzoylacrylsäure in kalter konzentrierter Schwefelsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 375; *C.* **1927** II, 143).

Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung von schwach alkalischen Lösungen des entstehenden Farbstoffs: PALKIN, WALES, *Am. Soc.* **46**, 1490; W., P., *Am. Soc.* **48**, 812. Nachweis durch Überführung in Guajacol-[4-nitro-benzyl]-äther (F: 63,6°): LYMAN, REID, *Am. Soc.* **42**, 616. Über Reaktionen, die zur Unterscheidung von anderen Phenolen dienen können, vgl. WARE, *Analyst* **52**, 337; *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 260; *C.* **1927** II, 1182; **1929** II, 2702. Analysengang zum Nachweis in pharmazeutischen Präparaten: ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* **41**, 503; *C.* **1926** II, 76.

Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 210.

Salze und additionelle Verbindungen des Guajacols.

Saures Ammoniumsalz. Sehr zersetzliche Krystalle (aus Ligroin). F: 23° (H. MEYER, *Fr.* **64**, 79). Färbt sich an der Luft rasch violett. — $2NaC_7H_7O_2 + 5C_7H_8O_2 + 2H_2O$. Krystalle. Schmilzt wasserhaltig bei 139° (Zers.), bei 75° getrocknet bei 172° (MEYER). Sehr leicht

löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroin. — $NaC_7H_7O_2$. Krystalle. F: 120° (MELDRUM, PATEL, *J. indian chem. Soc.* **5**, 93; *C.* **1928** I, 2388). — $KC_7H_7O_2 + C_7H_8O_2 + 1,5H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 186—188° (Zers.) (MEYER). Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, schwer in Aceton, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. — $KC_7H_7O_2$. Krystalle. F: 168° (MEL., P.). — $Cd(C_7H_7O_2)_2$. Fast geruchloses Pulver (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 433102; *C.* **1926** II, 2495; *Frdl.* **15**, 1599). — $HgCl \cdot C_7H_7O_2$. Tiefgelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 130° (NEOGI, CHATTERJI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 226; *C.* **1928** II, 983). Unlöslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol. Löst sich in konz. Salzsäure und heißer konzentrierter Salpetersäure. Wird durch Natronlauge und Ammoniak zersetzt. — $TlC_7H_7O_2$. Blättchen. F: 160—161° (CHRISTIE, MENZIES, *Soc.* **127**, 2373). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $UO_2(C_7H_7O_2)_2$. Bronzefarbener, nach Guajacol riechender Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 100° (WEIL, ROSENBLUMÓWNA, *Sprawozd. Inst. farm.* **1928**, Nr. 1, S. 7; *C.* **1929** II, 2222). Unlöslich in Wasser.

Verbindungen mit Äthylendiamin (durch thermische Analyse nachgewiesen). $6C_7H_8O_2 + C_2H_8N_2$. F: 66,5° (PUSHIN, SLADOVICH, *Soc.* **1928**, 842). Gibt mit der folgenden Verbindung ein Eutektikum bei 56,8° und 70 Mol-% Guajacol. — $2C_7H_8O_2 + C_2H_8N_2$. F: 57,5° (P., SL.). Gibt mit der folgenden Verbindung ein Eutektikum bei 54° und 51,5 Mol-% Guajacol. — $C_7H_8O_2 + C_2H_8N_2$. F: 51,5° (P., SL.). Gibt mit Äthylendiamin ein Eutektikum bei 5° und 11 Mol-% Guajacol.

Guajacolkakodylat $C_7H_8O_2 + C_2H_7O_2As$ (vgl. H 782). Schmilzt zwischen 61° und 143° (ANGELETTI, *Giorn. Farm. Chim.* **76**, 168; *C.* **1927** II, 1346). Wird durch Lösungsmittel zersetzt (A.; vgl. a. CHARRIER, *Giorn. Farm. Chim.* **68**, 114; *C.* **1920** II, 659). Thermische Analyse des binären Systems mit Kakodylsäure und Guajacol: ANGELETTI.

1.2-Dimethoxy-benzol, Brenzcatechindimethyläther, Veratrol $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ (H 771; E I 383). Zur Darstellung nach PERKIN, WEIZMANN (*Soc.* **89**, 1649) vgl. KOHN, LÖFF, *M.* **45**, 612; vgl. a. TANAKA, ISHIMASA, KOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 525, S. 7; *C.* **1926** I, 1640. SEN, BARAT (*J. indian chem. Soc.* **3** [1926], 412) konnten Veratrol nach diesem Verfahren nicht erhalten.

Kp_{760}: 206,5° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 54); Kp_{750}: 207,2—207,5° (MARSH, *Soc.* **125**, 420). Van der Waalssche Konstante: WEISSENBERGER, HENKE, BREGMANN, *M.* **46**, 471. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Hexan: STEINER, *C. r.* **176**, 745; SAVARD, *Bl.* [4] **43**, 1072. Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Fluorescenzspektrum des Dampfes bei 110° und 13 mm Druck: MARSH. Die obere kritische Lösungstemperatur im System mit Glycerin liegt oberhalb 240° (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1488). Veratrol bildet azeotrope Gemische mit Glykol (Kp_{760}: 178,5°; 65 Gew.-% Veratrol) (LECAT, *R.* **47**, 17), mit Acetamid (Kp_{760}: 193,5°; 77 Gew.-% Veratrol) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 153), mit Nitrobenzol (Kp_{760}: ca. 203,5°) und mit Capronsäure (Kp_{760}: ca. 202,5°; ca. 58 Gew.-% Veratrol) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 54, 58). Dampfdruck, Viscosität und Oberflächenspannung der binären Gemische mit Benzol, Äthylalkohol, Äthyläther und Aceton bei 17°: WEISSENBERGER, HENKE, BREGMANN, *M.* **46**, 473.

Veratrol liefert bei der elektrolytischen Oxydation in verd. Schwefelsäure an einer Blei(IV)-oxyd-Anode Bernsteinsäure, Dibrenzcatechin-trimethyläther (Syst. Nr. 597), sehr wenig Diveratrol (Syst. Nr. 597) und Brenzcatechin (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* **7**, 141). Beim Erhitzen mit Fullererde, gebranntem Alaun oder Zinksulfat auf 180° erhält man Guajacol (TAKAGI, ISHIMASA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 517, S. 19; *C.* **1926** I, 63). Liefert mit Keten bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter Eis-Kochsalz-Kühlung Acetoveratron (PLOEG, *R.* **45**, 344). Bei der Umsetzung mit Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (vgl. E I 384) erhielten PRATT, ROBINSON (*Soc.* **123**, 753) ω-Chlor-4-oxy-3-methoxy-acetophenon. Veratrol gibt mit Oxalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 3.4.3′.4′-Tetramethoxy-benzophenon und wenig 3.4.3′.4′-Tetramethoxy-benzil (STAUDINGER, SCHLENKER, GOLDSTEIN, *Helv.* **4**, 341). Kondensiert sich bei gelindem Erwärmen mit Dimethylmalonylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter Bildung von 4.5 (oder 5.6)-Dioxy-2.2-dimethyl-indandion-(1.3) und dessen Monomethyläther und Dimethyläther (FLEISCHER, *A.* **422**, 240, 261). Liefert mit Bromcyan bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad wenig 3.4-Dimethoxy-benzonitril (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* **3**, 271). Gibt mit Äthoxyacetylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid eine Verbindung $C_{12}H_{16}O_4$ (s. u.) (PRATT, ROBINSON, *Soc.* **123**, 746, 753). Reaktion mit Methoxyacetonitril bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff: PR., R. Liefert bei der Kondensation mit Thiosalicylsäure in Schwefelsäure 2.3-Dimethoxy-thioxanthon und wenig 1.2-Dimethoxy-thioxanthon (ROBERTS, SMILES, *Soc.* **1929**, 872).

Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 206. Wachstumshemmende Wirkung auf Tuberkulosebacillen: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 133; *C.* **1925** I, 2699.

Verbindung $C_{12}H_{16}O_4$ (ω-Äthoxy-acetoveratron?). *B.* Aus Veratrol und Äthoxyacetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (PRATT, ROBINSON, *Soc.* **123**, 746, 753). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 68°. Kp_{20}: 245—250°. — Reagiert nicht mit Semicarbazid. Kondensiert sich nicht mit Salicylaldehyd in methylalkoholischer Kalilauge. Reaktion mit Resorcylaldehyd: P., R.

1-Oxy-2-äthoxy-benzol, Brenzcatechinmonoäthyläther $C_8H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 771; E I 384). $Kp_{730,9}$: 211,1° (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1490). n_D^{20}: 1,5224. Obere kritische Lösungstemperatur des Systems Brenzcatechinmonoäthyläther-Glycerin: 192,9°.

1-Methoxy-2-äthoxy-benzol, Brenzcatechin-methyläther-äthyläther, Guajacoläthyläther, 2-Äthoxy-anisol $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 771; E I 384). *B.* Beim Kochen von Guajacol mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester in Natronlauge (FINZI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 46; *C.* **1925** I, 2491). — Kp: 213° (F.; ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 378). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig zwischen 12° und —1° 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther und 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther (A., R.). Bei der Einw. von 1 Mol Acetylchlorid erhält man 4-Methoxy-3-äthoxy-acetophenon und 3-Methoxy-4-äthoxy-acetophenon (KONDO, TANAKA, NOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 168; **49**, 49; *C.* **1929** I, 1112).

1.2-Diäthoxy-benzol, Brenzcatechin-diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(O \cdot C_2H_5)_2$ (H 771; E I 384). Die obere kritische Lösungstemperatur des Systems mit Glycerin liegt oberhalb 240° (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1488). — Liefert beim Erhitzen unter Wasserstoffdruck auf 430° hauptsächlich Benzol und Phenol (IPATJEW, PETROW, *B.* **62**, 403).

Brenzcatechin-methyläther-propyläther, Guajacolpropyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 771). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig unterhalb 9° 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-propyläther und 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-propyläther (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 380).

Brenzcatechin-methyläther-isopropyläther, Guajacolisopropyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Guajacol mit Isopropyljodid in alkoh. Kalilauge (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 381). — Kp: 210—215°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig in der Kälte 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-isopropyläther und 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-isopropyläther.

Brenzcatechin-methyläther-butyläther, Guajacolbutyläther $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Guajacol mit Butyljodid in alkoh. Kalilauge (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 382). — Kp: 236—239°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig unterhalb 12° 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-butyläther und 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-butyläther

Brenzcatechin-monovinyläther, Vinyl-[2-oxy-phenyl]-äther $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von Brenzcatechin-mono-[β-methylanilino-äthyläther]-jodmethylat mit Alkali, neben anderen Produkten (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **53**, 1406). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp: 213°. Sehr schwer löslich in Wasser.

1.2-Divinyloxy-benzol, Brenzcatechin-divinyläther $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4(O \cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von Wasserdampf in die alkal. Lösung von Brenzcatechin-bis-[β-methylanilino-äthyläther]-bisjodmethylat, neben anderen Produkten (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **53**, 1406). — In Eis nicht erstarrende Flüssigkeit von scharfem, unangenehmem Geruch. Kp: 206—209°.

Brenzcatechin-monoallyläther, Allyl-[2-oxy-phenyl]-äther $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Neben Brenzcatechin-diallyläther beim Kochen von Brenzcatechin mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 265; *C.* **1926** I, 3144; PERKIN, TRIKOJUS, *Soc.* **1927**, 1664) oder bei allmählicher Einw. von Benzolsulfonsäureallylester auf Brenzcatechin in Natriummethylat-Lösung (FÖLDI, *B.* **53**, 1842). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Riecht nach KAWAI fischartig, nach FÖLDI guajacolähnlich. Kp_{15}: 107,5—109° (P., T.); Kp_{13}: 110° (F.); $Kp_{4,5}$: 81,2—82,8° (K.). Mit Wasserdampf bedeutend weniger flüchtig als Guajacol (F.). D_4^{15}: 1,091 (F.); D_4^{20}: 1,0813 (K.). n_D^{20}: 1,5458 (K.). — Lagert sich beim Erhitzen auf 170—190° in 2.3-Dioxy-1-allyl-benzol und 3.4-Dioxy-1-allyl-benzol um (K.; P., T.).

Brenzcatechin-methyläther-allyläther, Guajacolallyläther $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ (H 772; E I 384). *B.* Beim Kochen von Guajacolnatrium mit Benzolsulfonsäureallylester in Alkohol (FÖLDI, *B.* **53**, 1840). — $D_4^{18,4}$: 1,0604 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). $n_\alpha^{18,4}$: 1,5320; $n_D^{18,4}$: 1,5367; $n^{18,4}$: 1,5499; $n_\gamma^{18,4}$: 1.5612 (v. AU.)

1.2-Diallyloxy-benzol, Brenzcatechin-diallyläther $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. *B.* s. im Artikel Brenzcatechin-monoallyläther, S. 780. — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{14}: 136—139° (Földi, *B.* 53, 1841); Kp_{13}: 124—125,5° (Perkin, Trikojus, *Soc.* 1927, 1664); Kp_5: 106—107°; $Kp_{0,1}$: 87° (Kawai, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 265; *C.* 1926 I, 3144). Mit Wasserdampf viel schwerer flüchtig als Veratrol (F.). D_4^{20}: 1,0226; D_4^{17}: 1,0898 (K.); D_4^{18}: 1,011 (F.). n_D^{14}: 1,5369 (K.). — Lagert sich beim Erhitzen auf 180—190° in 2.3-Dioxy-1.4-diallyl-benzol und andere Produkte um (K.).

Brenzcatechin-methyläther-[γ.γ-dimethyl-allyläther], Guajacol-[γ.γ-dimethyl-allyläther] $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Guajacolnatrium mit γ.γ-Dimethyl-allylbromid in alkoh. Lösung (Staudinger, Kreis, Schilt, *Helv.* 5, 752). — Dickes Öl. Kp_{10}: 140°. — Lagert sich beim Erhitzen auf 220° in 5-[γ.γ-Dimethyl-allyl]-guajacol um.

Brenzcatechin-monogeranyläther $C_{16}H_{22}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Neben 3-Geranyl-brenzcatechin und anderen Produkten beim Kochen von Brenzcatechinnatrium mit Geranylchlorid in Toluol (Kawai, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 58; *C.* 1927 II, 2189). — Lagert sich bei der Hochvakuum-Destillation in 3-Geranyl-brenzcatechin um.

Brenzcatechin-methyläther-phenyläther, Guajacolphenyläther, 2-Methoxy-diphenyläther $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$ (H 772; E I 384). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei ca. 15° 5(?)-Nitro-2-methoxy-diphenyläther (Lea, Robinson, *Soc.* 1926, 412).

Brenzcatechin-methyläther-benzyläther, Guajacolbenzyläther $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben geringeren Mengen 3-Benzyl-guajacol beim Erhitzen von Guajacolnatrium mit Benzylchlorid in Toluol oder Benzol (Claisen, *A.* 442, 244; *Z. ang. Ch.* 36, 478). — F: 62°; Kp_{18}: 187—188° (Cl., *A.* 442, 244). — Wird durch Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumkohle fast quantitativ in Guajacol und Toluol gespalten (E. Merck, D.R.P. 407487; *C.* 1925 I, 1808; *Frdl.* 14, 421). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig unter Eiskühlung 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-benzyläther und 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-benzyläther (Allan, Robinson, *Soc.* 1926, 383).

Brenzcatechin-methyläther-[3-chlor-benzyläther], Guajacol-[3-chlor-benzyläther] $C_{14}H_{13}O_2Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von Guajacol mit 3-Chlor-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (Oxford, Robinson, *Soc.* 1927, 2241). — Nadeln (aus Petroläther). F: 46—47°. Kp_{15}: 207—208°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Reagiert mit Salpetersäure in Eisessig analog der vorangehenden Verbindung.

Brenzcatechin-methyläther-[4-chlor-benzyläther], Guajacol-[4-chlor-benzyläther] $C_{14}H_{13}O_2Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Oxford, Robinson, *Soc.* 1927, 2242). — Prismen (aus Petroläther oder Methanol). Rhombisch (Buckley). F: 70°. — Reagiert mit Salpetersäure in Eisessig analog den vorangehenden Verbindungen.

Brenzcatechin-methyläther-[3-nitro-benzyläther], Guajacol-[3-nitro-benzyläther] $C_{14}H_{13}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Oxford, Robinson, *Soc.* 1926, 386). — Blaßgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 47,5—48°. — Verhält sich bei der Nitrierung analog den vorangehenden Verbindungen.

Brenzcatechin-methyläther-[4-nitro-benzyläther], Guajacol-[4-nitro-benzyläther] $C_{14}H_{13}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Lyman, Reid, *Am. Soc.* 42, 616; Oxford, Robinson, *Soc.* 1926, 388). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 63,5° (O., R.), 63,6° (L., R.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Methanol, Alkohol und heißem Petroläther (O., R.). — Verhält sich bei der Nitrierung analog den vorangehenden Verbindungen (O., R.).

Brenzcatechin-allyläther-[4-nitro-benzyläther] $C_{16}H_{15}O_4N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Brenzcatechin-monoallyläther mit 4-Nitro-benzylchlorid bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton (Kawai, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 266; *C.* 1926 I, 3144). — Hellgelbe Prismen (aus Petroläther). F: 74°.

Brenzcatechin-mono-β-phenäthyläther, [2-Oxy-phenyl]-β-phenäthyl-äther $C_{14}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Als Hauptprodukt beim allmählichen Eintragen von diazotiertem [2-Amino-phenyl]-β-phenäthyl-äther in verd. Schwefelsäure unter Einleiten von Wasserdampf (Sieglitz, Koch, *B.* 58, 81). — Nadeln (aus Ligroin). F: 49°.

Brenzcatechin-methyläther-benzhydryläther, Guajacolbenzhydryläther $C_{20}H_{18}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Diphenyldiazomethan auf Guajacol (Busch, Knoll, *B.* 60, 2256). — Blättchen. F: 86°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol, leicht in Petroläther.

Brenzcatechin-bis-triphenylmethyläther, Brenzcatechinditrityläther $C_{44}H_{34}O_2 = C_6H_4[O\cdot C(C_6H_5)_3]_2$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brenzcatechin auf 2 Mol Triphenylchlormethan in Pyridin auf dem Wasserbad (HELFERICH, SPEIDEL, TOELDTE, *B.* **56**, 770). — Tafeln (aus Benzol). F: 206—208°. In der Kälte ziemlich schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Wird durch 1-stdg. Kochen mit 1%iger methylalkoholischer Kalilauge nicht verändert. Gibt bei längerem Aufbewahren in 1%iger methylalkoholischer Salzsäure Brenzcatechin und Methyl-triphenylmethyl-äther.

Brenzcatechin-mono-[β-oxy-äthyläther], [β-Oxy-äthyl]-[2-oxy-phenyl]-äther, Äthylenglykol-mono-[2-oxy-phenyläther] $C_8H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Brenzcatechin durch Erhitzen mit Äthylenchlorhydrin in Natronlauge, durch Erhitzen des trocknen Mononatriumsalzes mit Äthylenchlorhydrin oder durch Erhitzen mit Äthylenoxyd unter Druck auf 140—150° (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 352983; *C.* **1922** IV, 206; *Frdl.* **14**, 1422). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 99—100°. — Die wäßr. Lösung gibt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung, die sofort in Gelbrot übergeht.

[β-Phenoxy-äthyl]-[2-oxy-phenyl]-äther, Äthylenglykol-phenyläther-[2-oxy-phenyläther], Phenyl-o-oxyphenyläthylenäther $C_{14}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von wenig Kalilauge in eine siedende Lösung von überschüssigem Brenzcatechin und β-Phenoxy-äthylbromid in Wasser (KOHN, SAFRIN, *M.* **43**, 561). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86,5°.

[β-Phenoxy-äthyl]-[2-methoxy-phenyl]-äther, Äthylenglykol-phenyläther-[2-methoxy-phenyläther] $C_{15}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$ (H 772). *B.* Beim Kochen von Guajacol mit β-Phenoxy-äthylbromid in Natriumäthylat-Lösung (KOHN, SAFRIN, *M.* **43**, 562). Beim Schütteln von Äthylenglykol-phenyläther-[2-oxy-phenyläther] mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (K., S.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86—87°.

Brenzcatechin-bis-[β-phenoxy-äthyläther] $C_{22}H_{22}O_4 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Äthylenglykol-phenyläther-[2-oxy-phenyläther] mit β-Phenoxyäthylbromid in Natriumäthylat-Lösung (KOHN, SAFRIN, *M.* **43**, 563). — Blättchen (aus Alkohol). F: 116—117°.

Äthylenglykol-bis-[2-(β-phenoxy-äthoxy)-phenyläther] $C_{30}H_{30}O_6 = [C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Kochen von Äthylenglykol-phenyläther-[2-oxy-phenyläther] mit Äthylenbromid in Natriumäthylat-Lösung (KOHN, SAFRIN, *M.* **43**, 563). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°.

[γ-Phenoxy-propyl]-[2-oxy-phenyl]-äther, Trimethylenglykol-phenyläther-[2-oxy-phenyläther], Phenyl-o-oxyphenyltrimethylenäther $C_{15}H_{16}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von wenig Kalilauge in eine siedende Lösung von überschüssigem Brenzcatechin und [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther in Wasser (KOHN, SAFRIN, *M.* **43**, 564). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin (HLAWATSCH). F: 56—57°.

Trimethylenglykol-bis-[2-oxy-phenyläther], Bisbrenzcatechintrimethylenäther $C_{15}H_{16}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von wenig Kalilauge in eine siedende Lösung von Brenzcatechin und Trimethylenbromid in Wasser (KOHN, WILHELM, *M.* **43**, 554). — Nadeln (aus Alkohol). Rhombisch(?) (HLAWATSCH). F: 123—125°.

[γ-Phenoxy-propyl]-[2-methoxy-phenyl]-äther, Trimethylenglykol-phenyläther-[2-methoxy-phenyläther] $C_{16}H_{18}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Trimethylenglykol-phenyläther-[2-oxy-phenyläther] mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (KOHN, SAFRIN, *M.* **43**, 565). — Prismen (aus Alkohol). F: 55—56°.

Trimethylenglykol-bis-[2-methoxy-phenyläther] $C_{17}H_{20}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 773). *B.* Beim Kochen von Guajacol mit Trimethylenbromid in Natriumäthylat-Lösung (KOHN, WILHELM, *M.* **43**, 555). Beim Schütteln von Trimethylenglykol-bis-[2-oxy-phenyläther] mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (K., W.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111°.

Brenzcatechin-[β-phenoxy-äthyläther]-[γ-phenoxy-propyläther], Brenzcatechin-äthylenphenyläther-trimethylenphenyläther $C_{23}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Äthylenglykol-phenyläther-[2-oxy-phenyläther] mit γ-Phenoxy-propylbromid oder von Trimethylenglykol-phenyläther-[2-oxy-phenyläther] mit β-Phenoxy-äthylbromid in Natriumäthylat-Lösung (KOHN, SAFRIN, *M.* **43**, 566). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 66,5—67,5°.

Äthylenglykol-bis-[2-(γ-phenoxy-propyloxy)-phenyläther] $C_{32}H_{34}O_6 = [C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Kochen von Trimethylenglykol-phenyläther-[2-oxy-phenyläther] mit Äthylenbromid in Natriumäthylat-Lösung (KOHN, SAFRIN, *M.* **43**, 566). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102—103°.

Trimethylenglykol-bis-[2-(β-phenoxy-äthoxy)-phenyläther] $C_{31}H_{32}O_6$ = $[C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Beim Kochen von Äthylenglykol-phenyläther-[2-oxy-phenyläther] mit Trimethylenbromid oder von Trimethylenglykol-bis-[2-oxy-phenyläther] mit β-Phenoxy-äthylbromid in Natriumäthylat-Lösung (KOHN, SAFRIN, *M.* **43**, 563). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°.

Brenzcatechin-bis-[γ-phenoxy-propyläther], Brenzcatechin-bistrimethylen-bisphenyläther $C_{24}H_{26}O_4$ = $C_6H_4(O \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Trimethylenglykol-phenyläther-[2-oxy-phenyläther] mit [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther in Natriumäthylat-Lösung (KOHN, SAFRIN, *M.* **43**, 565). — Nadeln (aus Alkohol). F: 51°.

Trimethylenglykol-bis-[2-(γ-phenoxy-propyloxy)-phenyläther] $C_{33}H_{36}O_6$ = $[C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Beim Kochen von Trimethylenglykol-phenyläther-[2-oxy-phenyläther] mit Trimethylenbromid oder von Trimethylenglykol-bis-[2-oxy-phenyläther] mit [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther in Natriumäthylat-Lösung (KOHN, SAFRIN, *M.* **43**, 566). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 61—62°. Krystallographisches: HLAWATSCH.

Formaldehyd-[2-methoxy-phenyl]-β-phenäthyl-acetal, Methylenglykol-[2-methoxy-phenyläther]-β-phenäthyläther, Phenyläthyl-guajacyl-formal $C_{16}H_{18}O_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlormethyl-β-phenäthyl-äther auf Guajacolnatrium in Alkohol unter Kühlung (SABETAY, SCHVING, *Bl.* [4] **43**, 1344). — Viscoses Öl. Kp_{12}: 207°. n_D^{18}: 1,5562.

2-Methoxy-phenoxyacetaldehyd $C_9H_{10}O_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen des Diäthylacetals (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1166). — Krystalle. Kp_6: 120—121°.

Diäthylacetal $C_{13}H_{20}O_4$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von gepulvertem Kaliumhydroxyd auf ein äquimolekulares Gemisch von Guajacol und Chloracetal in Gegenwart von etwas Kupferpulver, zuletzt im Ölbade (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1165). — Kp_{22}: 168—171°; Kp_{19}: 167—168°. D^{20}: 1,059. n_D^{20}: 1,4937. — Schmeckt bitter und brennend.

Semicarbazon $C_{10}H_{13}O_3N_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 153° (Maquennescher Block) (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1166). Löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol und heißem Äthylacetat, schwer in Äther.

1-Oxy-2-acetoxy-benzol, Brenzcatechin-monoacetat $C_8H_8O_3$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Brenzcatechinsulfit (S. 784) mit Eisessig bei Gegenwart von wenig Pyridin (GREEN, *Soc.* **1927**, 502). — Blättchen. F: 57—58°. Kp_{102}: 189—191°. Löslich in kaltem Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

Brenzcatechin-monochloracetat $C_8H_7O_3Cl$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Neben Brenzcatechin-bis-chloracetat bei längerem Kochen von Brenzcatechin mit reinem Chloracetylchlorid in Benzol (OTT, *B.* **59**, 1070). — Krystalle. F: 81°; Kp_{15}: 174° (O.). Unlöslich in kaltem Wasser (O.). — Wandelt sich am Licht in einen tiefgrünen, in Benzol unlöslichen Farbstoff um, der bei weiterer Belichtung gelbbraun wird (O.). Geht beim Schütteln mit konz. Kaliumdicarbonat-Lösung sofort unter Verseifung in Lösung (O.). Wird beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in Benzol (O.) oder mit Aluminiumchlorid in Benzol + Nitrobenzol (ROSENMUND, LOHFERT, *B.* **61**, 2603) in 4-Chloracetyl-brenzcatechin umgelagert.

Brenzcatechin-methyläther-acetat, Guajacolacetat $C_9H_{10}O_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 774). Die Lösung in Acetanhydrid liefert bei kurzem Kochen mit trocknem Zinkchlorid hauptsächlich 4-Oxy-3-methoxy-acetophenon neben 3-Oxy-4-methoxy-acetophenon, wenig 2-Oxy-3-methoxy-acetophenon und sehr geringen Mengen eines in Soda löslichen Produkts (3-Oxy-2-methoxy-acetophenon?) (REICHSTEIN, *Helv.* **10**, 394). Bei gelinder Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erhält man 3-Oxy-4-methoxy-acetophenon und andere Produkte (REI.); bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei Zimmertemperatur und folgenden Behandlung mit Wasserdampf bildet sich 3.4-Dioxy-acetophenon (ROSENMUND, LOHFERT, *B.* **61**, 2603). Liefert bei der Einw. von fein gepulvertem Silbernitrat und Acetylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff unter Ausschluß von Feuchtigkeit und guter Kühlung 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-acetat und 3-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetat (OXFORD, *Soc.* **1926**, 2005). — Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 206.

Brenzcatechin-methyläther-chloracetat, Guajacol-chloracetat $C_9H_9O_3Cl$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (H 774; E I 385). Geht beim Erhitzen mit 4 Tln. Aluminiumchlorid auf 100° und nachfolgender Behandlung mit Wasserdampf in 4-Chloracetyl-brenzcatechin über (v. KRANNICHFELDT, *B.* **46** [1913], 4019).

1.2-Diacetoxy-benzol, Brenzcatechindiacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 774; E I 385). *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von Brenzcatechin mit 2 Mol Acetanhydrid (HELLER, LINDNER, GEORGI, *B.* **56**, 1871). Beim Kochen von Brenzcatechinsulfit (s. u.) mit Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Pyridin (GREEN, *Soc.* **1927**, 502). — F: 64° (GR.). — Liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 75° und folgender Behandlung mit Wasserdampf 3.4-Dioxy-acetophenon (ROSENMUND, LOHFERT, *B.* **61**, 2603).

Brenzcatechin-bis-chloracetat $C_{10}H_8O_4Cl_2 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot CH_2Cl)_2$ (E I 385). *B.* Neben anderen Produkten bei längerem Kochen von Brenzcatechin mit Chloracetylchlorid in Benzol (OTT, *B.* **59**, 1070). — Kp_{11}: 194—196°.

Brenzcatechindipropionat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Brenzcatechin mit Propionylchlorid auf dem Wasserbad (ROSENMUND, LOHFERT, *B.* **61**, 2603). — Kp_{760}: 281°.

Brenzcatechindibutyrat $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Brenzcatechin mit Butyrylchlorid auf dem Wasserbad (ROSENMUND, LOHFERT, *B.* **61**, 2604). — Kp: 305°.

Brenzcatechindiisovalerianat $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Brenzcatechin mit Isovalerylchlorid (ROSENMUND, LOHFERT, *B.* **61**, 2604). — Ölige Flüssigkeit.

Brenzcatechindistearat $C_{42}H_{74}O_4 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})_2$. *B.* Beim Erwärmen von Brenzcatechin mit Stearoylchlorid auf dem Wasserbad (ROSENMUND, LOHFERT, *B.* **61**, 2605). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83—85°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Äther und Äthylacetat, sehr leicht in warmem Alkohol, Methanol, Benzol und Chloroform.

Kohlensäure-bis-[2-methoxy-phenylester], Guajacolcarbonat, Duotal $C_{15}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O)_2CO$ (H 776; E I 386). Technische Darstellung: S. P. SCHOTZ, Synthetic organic compounds [London 1925], S. 137; J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 212. — F: 88,1° (korr.) (WINKLER, *Ar.* **266**, 48). Bei 20° lösen 100 g Glycerin (D: 1,2303) 0,039 g, 100 g Glycerin (D: 1,2612) 0,043 g Guajacolcarbonat (ROBORGH, *Pharm. Weekb.* **64**, 1208; *C.* **1928** I, 547). — Kondensiert sich mit o-Toluylsäurechlorid in Gegenwart von Zinkchlorid bei 120° zu Bis-[2-methoxy-4-o-toluyl-phenyl]-carbonat (MANIWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 515, S. 5; *C.* **1925** I, 2375). — Farbreaktionen mit verschiedenen Aldehyden in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68**, 564; *C.* **1927** II, 2696; **1928** I, 1558; mit Formaldehyd, Dioxyaceton und Weinsäure in konz. Schwefelsäure: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 252; *C.* **1929** II, 2702. Bestimmung als Bromguajacolcarbonat: CHERNOFF, *Am. Soc.* **51**, 3073.

Brenzcatechin-O-essigsäure, 2-Oxy-phenoxyessigsäure $C_8H_8O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 777; E I 387). Überführung in ein Harz durch Kondensation mit Formaldehyd: Höchster Farbw., D.R.P. 371147; *C.* **1923** IV, 601; *Frdl.* **14**, 1171. — Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER und H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 207, 616.

2-Methoxy-phenoxyessigsäure, O-[2-Methoxy-phenyl]-glykolsäure, Guajacoxyessigsäure, Guajacolglykolsäure $C_9H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 778). F: 129° (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 296), 123—125° (MAMELI, GAMBETTA, RIMINI, *G.* **50** I, 171). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $5,85\cdot 10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (B.; B., ROLLMANN, *B.* **62**, 2695). — Liefert mit der berechneten Menge Jod in Gegenwart von etwas Jodsäure in siedendem Chloroform 5-Jod-2-methoxy-phenoxyessigsäure (M., G., R.).

β-[2-Methoxy-phenoxy]-propionsäure, β-Guajacoxy-propionsäure $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Guajacol auf β-Chlor-propionsäure in Kalilauge (PFEIFFER, OBERLIN, KONERMANN, *B.* **58**, 1955). — Nadeln (aus Benzol). F: 135° bis 136°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. — Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in warmem Benzol 4-Oxo-8-methoxy-chroman.

Brenzcatechin-O.O-di-α-isobuttersäure-diäthylester $C_{18}H_{26}O_6 = C_6H_4[O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (H 780). *H 780, Z. 26 v. u. statt „Destillation" lies „Verseifung".*

Brenzcatechinsulfit, Schwefligsäure-o-phenylenester, Thionylbrenzcatechin $C_6H_4O_3S = C_6H_4<^O_O>SO$ (H 19, 394). *B.* Aus 1 Mol Brenzcatechin und 1 Mol Thionylchlorid in Gegenwart von 2 Mol Pyridin in Schwefelkohlenstoff, zuletzt bei Wasserbadtemperatur (GREEN, *Soc.* **1927**, 501). — Kp_{105}: 137—138°. — Gibt beim Kochen mit Eisessig und

etwas Pyridin Brenzcatechinmonoacetat, beim Kochen mit Acetanhydrid und etwas Pyridin Brenzcatechindiacetat.

Phosphorigsäure-[2-oxy-phenylester]-o-phenylenester, o-Phenylen-o-oxy-phenyl-phosphit $C_{12}H_9O_4P = C_6H_4<^O_O>P\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Brenzcatechin mit Phosphortrichlorid in Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß, neben anderen Produkten (ANSCHÜTZ, BROEKER, *B.* 61, 1265). — Nadeln (aus Benzol). F: 112—113°. Kp_{12}: 155°. Löslich in Xylol und Benzol, schwer löslich in Äther und Benzin, fast unlöslich in Petroläther. — Wird durch Luftfeuchtigkeit in Brenzcatechin und Phosphorigsäure zerlegt. Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid unter Entwicklung von Chlorwasserstoff ein Acetylierungsprodukt, das sich bei der Destillation im Vakuum zersetzt. Gibt beim Erhitzen mit Phosphorigsäure-o-phenylenester-chlorid auf 120° bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung Tri-o-phenylen-diphosphit.

Phosphorigsäure-o-phenylenester-chlorid, Brenzcatechylphosphormonochlorid $C_6H_4O_2ClP = C_6H_4<^O_O>PCl$ (H 27, 809). *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von Tri-o-phenylendiphosphit mit 3 Mol Phosphortrichlorid im Rohr auf 160° (ANSCHÜTZ, BROEKER, *B.* 61, 1267). — Nadeln. Schmilzt bei 30° zu einem dünnflüssigen, stark lichtbrechenden Öl. Kp_{10}: 80°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich heftig bei der Einw. von Wasser. Liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 195° Thiophosphorsäure-o-phenylenester-chlorid. Gibt beim Erhitzen mit Phosphorigsäure-[2-oxy-phenylester]-o-phenylenester auf 120° bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung Tri-o-phenylen-diphosphit.

Tri-o-phenylen-diphosphit, o-Phenylenphosphit, „Brenzcatechinphosphin" $C_{18}H_{12}O_6P_2 = C_6H_4\left(O\cdot P<^O_O>C_6H_4\right)_2$ (H 27, 809). Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Beim Erhitzen von Phosphorigsäure-[2-oxy-phenylester]-o-phenylenester mit Phosphorigsäure-o-phenylenester-chlorid auf 120° bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung (ANSCHÜTZ, BROEKER, *B.* 61, 1266). — Hochviscose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei Kühlung mit Eis und Kochsalz nicht erstarrt. Kp_{12}: 240—245°; Kp_{14}: 242—248°. — Sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Liefert beim Erhitzen mit 3 Mol Phosphortrichlorid im Rohr auf 160° Phosphorigsäure-o-phenylenester-chlorid.

Phosphorsäure-methylester-o-phenylenester, o-Phenylenmethylphosphat $C_7H_7O_4P = C_6H_4<^O_O>PO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei allmählicher Einw. von 3 Mol Methanol auf Brenzcatechyl-phosphortrichlorid (S. 786) in absol. Äther (ANSCHÜTZ, *A.* 454, 112). — Sehr viscose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Kp_{11}: 148°. — Verfärbt sich allmählich an der Luft.

Phosphorsäure-äthylester-o-phenylenester, o-Phenylenäthylphosphat $C_8H_9O_4P = C_6H_4<^O_O>PO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ANSCHÜTZ, *A.* 454, 113). — Sehr viscose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Kp_{12}: 157°. Verfärbt sich allmählich an der Luft.

Triphenyl-o-phenylen-orthophosphat $C_{24}H_{19}O_5P = C_6H_4<^O_O>P(O\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Beim Erwärmen von Phosphorsäure-triphenylester-dichlorid mit Brenzcatechin auf 150°, neben wenig Triphenylphosphat (ANSCHÜTZ, *A.* 454, 118). — Mikroskopische Tafeln. F: 95—101°. Löslich in Äther und Benzol; schwer löslich in Petroläther. Wird durch Luftfeuchtigkeit zersetzt.

Phenyl-di-o-phenylen-orthophosphat $C_{18}H_{13}O_5P = C_6H_4<^O_O>P(O\cdot C_6H_5)<^O_O>C_6H_4$. *B.* Bei allmählicher Einw. einer Lösung von Brenzcatechin in Äther auf Phosphorsäure-phenylester-tetrachlorid in siedendem Benzol (ANSCHÜTZ, *A.* 454, 117). — Mikroskopische Tafeln. F: 192°. Kp_{10-11}: 245—250°. Schwer löslich in Benzin, Benzol und Äther. — Zersetzt sich an feuchter Luft. Wird durch heißes Wasser in Phosphorsäure, Phenol und Brenzcatechin gespalten.

Pyrophosphorsäure-di-o-phenylenester, Di-o-phenylenpyrophosphat $C_{12}H_8O_7P_2 = \left(C_6H_4<^O_O>PO\right)_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Brenzcatechyl-phosphortrichlorid (S. 786) mit wasserfreier Oxalsäure in Benzol, neben überwiegenden Mengen Phosphorsäure-o-phenylenester-chlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 454, 111). — Wasserempfindliche Krystalle. F: 136—138°. Kp_{13}: 222°.

Phosphorsäure-o-phenylenester-chlorid $C_6H_4O_3ClP = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>POCl$ (H 27, 809). *B.* Neben Pyrophosphorsäure-di-o-phenylenester beim Erwärmen von Brenzcatechylphosphortrichlorid (s. u.) mit wasserfreier Oxalsäure in Benzol (ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 111). — F: 58—59°. Kp_{11}: 122°.

„Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorid" $C_{12}H_8O_4ClP = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>PCl<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>C_6H_4$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Bei allmählicher Einw. einer äther. Brenzcatechin-Lösung auf 1 Mol Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol (ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 114). Bei allmählicher Einw. von Brenzcatechin auf Brenzcatechylphosphortrichlorid in Benzol, zuletzt auf dem Wasserbad (A.). — Nadeln (aus Benzol + Äther). F: 166° bis 168°. Kp_{11}: 194°. Schwer löslich in Benzin, löslich in Benzol und Äther. — Sehr empfindlich gegen Wasser.

Dimeres Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorid $(C_{12}H_8O_4ClP)_2$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt — *B.* Bei allmählicher Einw. von 1 Mol Phosphorpentachlorid auf Brenzcatechin in Benzol zuerst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 116). — Krystalle (aus Benzol + Benzin). Schmilzt unter Zersetzung zwischen 180° und 210°.

„Brenzcatechyl-phosphortrichlorid" $C_6H_4O_2Cl_3P = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>PCl_3$. *B.* Neben Dibrenzcatechylphosphormonochlorid bei allmählicher Einw. von Brenzcatechin auf 1,25 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol zuerst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 109). — Nadeln (aus Benzol + Äther). F: 61—62°. Schwer löslich in Benzin, löslich in Benzol, leicht in Äther. — Wird durch Wasser leicht zersetzt. Liefert bei allmählicher Einw. von 3 Mol Methanol in absol. Äther Phosphorsäure-methylester-o-phenylenester. Bei allmählicher Einw. von Brenzcatechin in Benzol anfangs bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad entsteht monomeres Dibrenzcatechylphosphormonochlorid. Gibt beim Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure in Benzol unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd Phosphorsäure-o-phenylenester-chlorid und geringere Mengen Pyrophosphorsäure-di-o-phenylenester. Bei allmählicher Einw. von mehr als 6 Mol Anilin in Benzol bei 0° und folgendem Erwärmen entsteht Phosphorsäure-o-phenylenester-anilid-phenylimid. — Ruft auf der Haut schwere Ekzeme hervor.

Thiophosphorsäure-o-phenylenester-chlorid, Brenzcatechyl-phosphorthiochlorid $C_6H_4O_2ClSP = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>PSCl$. Das Mol.-Gew. wurde in Campher nach RAST bestimmt. — *B.* Beim Erhitzen von Phosphorigsäure-o-phenylenesterchlorid mit Schwefel auf 195° (ANSCHÜTZ, BROEKER, *B.* **61**, 1267). — Nadeln (aus Alkohol). F: 49—50°. Kp_{11}: 106°. Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Petroläther, Alkohol und Methanol, unlöslich in Wasser.

Phosphorsäure-tris-[2-methoxy-phenylester], Guajacolphosphat $C_{21}H_{21}O_7P = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O)_3PO$ (H 782). Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 214.

Tri-o-phenylendiphosphat, Brenzcatechinphosphinoxyd $C_{18}H_{12}O_8P_2 = \left(C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>PO\cdot O\right)_2C_6H_4$ s. H 27, 809.

Pentaphenylen-diorthophosphat, o-Phenylenorthophosphat $C_{30}H_{20}O_{10}P_2 = \left(C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>\right)_2P\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot P\left(<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>C_6H_4\right)_2$. *B.* Bei schnellem Zufügen von 2 Mol Brenzcatechin zu Phosphorpentachlorid in Benzol und nachfolgendem Erwärmen (ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 116). — Mikroskopische Tafeln (aus Xylol). Schmilzt unter Zersetzung zwischen 200° und 240°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Wird durch alkoh. Alkalilauge leicht zu Brenzcatechin und Phosphorsäure verseift.

Methylarsonsäure-menthylester-[2-äthoxy-phenylester], „o-Guätholmonomethyltrioxyarsenomenthol" $C_{19}H_{31}O_4As = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot As(:O)(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Umsetzung von Brenzcatechinmonoäthyläther mit Menthylschwefelsäure und Vermischen des entstandenen Schwefelsäure-menthylester-[2-äthoxy-phenylesters] mit Dinatriummethylarsonat (MAUERSBERGER, D.R.P. 320797; *C.* **1920** IV, 293; *Frdl.* **13**, 973). Man erhitzt das durch Abdampfen von benzol-o-disulfonsaurem Natrium mit Natriumäthylat erhaltene Natriumsalz der Phenetol-sulfonsäure-(2) mit Natriumarsenit auf 120° und fügt ein Gemisch aus molekularen Mengen von Methanol, Menthol und konz. Schwefelsäure zu (M.). — Halbfeste, angenehm aromatisch riechende Masse. Erstarrt bei ca. 22°, schmilzt bei 36—40°. Im Vakuum destillierbar; siedet bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung bei 154°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol und Anilin, unlöslich in kaltem Wasser; wird durch siedendes Wasser zersetzt.

Kieselsäure-tetrakis-[2-methoxy-phenylester], Siliciumtetraguajacolat $C_{28}H_{28}O_8Si = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O)_4Si$. *B.* Beim Erhitzen von 4 Mol Guajacol und 1 Mol Siliciumtetrachlorid auf ca. 150° (JÖRG, STETTER, *J. pr.* [2] **117**, 310). — Gelbliches Öl. Kp_{13}: 317° bis 323°.

Guajacolkakodylat $C_9H_{13}O_3As = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot As(CH_3)_2O$ (H 782) s. S. 779.

[TREWENDT]

Substitutionsprodukte des Brenzcatechins.

4-Chlor-brenzcatechin $C_6H_5O_2Cl$, s. nebenstehende Formel (H 783; E I 389). Bei der Umsetzung von 2 Mol 4-Chlor-brenzcatechin mit 1 Mol Borsäure und 1 Mol einer Base erhält man Salze der Bis-[4-chlor-brenzcatechin]-borsäure (BÖESEKEN, MIJS, *R.* **44**, 759).

OH · OH · Cl

Bis-[4-chlor-brenzcatechin]-borsäure $HB(C_6H_3O_2Cl)_2$. Bildung der Salze s. oben. — Die Salze $NH_4B(C_6H_3O_2Cl)_2$ und $KB(C_6H_3O_2Cl)_2$ sind mikrokrystallin (BÖESEKEN, MIJS, *R.* **44**, 759); Salze des Anilins, des 4-Chlor- und 4-Jod-anilins, des o-Toluidins und des Brucins s. bei diesen Basen (Syst. Nr. 1598, 1670, 1672 und 4578).

4-Chlor-brenzcatechin-1-methyläther, 4-Chlor-guajacol $C_7H_7O_2Cl$, s. nebenstehende Formel (H 783; E I 389). *B.* Aus 4-Chlor-2-amino-anisol beim Diazotieren und Zersetzen der Diazonium-Verbindung in Gegenwart von Kupfersulfat (TURSKI, PIOTROWSKI, WINAWER, *Przem. chem.* **11**, 369; *C.* **1927** II, 809). — Nadeln. F: 36° (H. MEYER, *Fr.* **64**, 80), 37° (T., P., W.); der E I 389 angeführte Schmelzpunkt 161—163,5° (JONA, POZZI, *G.* **41** I, 731) kommt nach H. MEYER dem sauren Kaliumsalz (s. u.) zu. Kp: 236—241° (T., P., W.), 235° (M.). Ist entgegen den Angaben von JONA, POZZI unlöslich in Wasser und leicht löslich in Äther sowie in Alkohol, Benzol und Ligroin (M.). — Liefert bei Erhitzen mit Natriumsulfit auf 175—180° das Natriumsalz der 2-Oxy-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4) (T., P., W.). — Saures Kaliumsalz $KC_7H_6O_2Cl + C_7H_7O_2Cl + 2H_2O$. Gelbliche Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 146°; wird bei 75° wasserfrei und schmilzt dann bei 159—160° (M.).

O·CH₃ · OH · Cl

4-Chlor-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Chlor-guajacol $C_7H_7O_2Cl$, Formel I (E I 389). F: 156—158° (MANGINI, DELIDDO, *G.* **63** [1933], 623).

Tetrachlorbrenzcatechin $C_6H_2O_2Cl_4$, Formel II (H 784; E I 389). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,45) oder mit Stickstofftetroxyd in der Kälte eine Verbindung $C_6H_4O_8N_2Cl_4$ (s. u.) (ZINCKE, *A.* **435**, 161). Bei der Einw. von hochkonzentrierter Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch (88,9% Salpetersäure, 9,9% Schwefelsäure, 1,2% H_2O) unter Kühlung erhält man daneben 1.2.5.5-Tetrachlor-cyclohexen-(1)-trion-(3.4.6) (Z., *A.* **435**, 150, 152; Z., WEISHAUPT, *A.* **437**, 93).

I. OH, O·CH₃, Cl — II. OH, OH, Cl, Cl, Cl, Cl — III. ClC·CCl·CCl·CO, CO, ClC·CCl·CCl·CCl, CCl — IV. OH, OH, Br — V. OH, O·CH₃, Br

Verbindung $C_6H_4O_8N_2Cl_4$, vielleicht $O_2N\cdot CHCl\cdot CCl(NO_2)\cdot CCl{:}CCl\cdot C(OH)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Tetrachlorbrenzcatechin mit Salpetersäure (D: 1,45) oder mit Stickstofftetroxyd in der Kälte (ZINCKE, *A.* **435**, 161). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf Tetrachlor-o-chinon (Z., *A.* **435**, 147). — Unangenehm schmeckende Nadeln (aus Chloroform oder verd. Salpetersäure oder aus Wasser durch konz. Salzsäure). F: 114—115° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig, Äther, heißem Chloroform und heißem Benzol; die wäßr. Lösung reagiert sauer. — Beim Schmelzen, beim Kochen mit Eisessig sowie beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure erhält man die Verbindung der Formel III (Syst. Nr. 673); diese Verbindung tritt auch beim Kochen mit Wasser auf und geht dann weiterhin in Perchlorindon über. Bei der Einw. von Sodalösung oder Alkalilaugen bildet sich neben anderen Produkten Oxalsäure. Liefert mit Anilin ein rotes, mit Phenylhydrazin ein dunkles Produkt.

4-Brom-brenzcatechin $C_6H_5O_2Br$, Formel IV (H 784). *B.* Durch tropfenweise Zugabe einer Lösung von Brom in Eisessig zu einer Mischung von Brenzcatechin, Chinolin und Schwefelsäure in Eisessig unter Kühlung (ROSENMUND, KUHNHENN, *B.* **56**, 1268). — Prismen und Nadeln (aus Chloroform). F: 87°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Wasser, Alkohol und heißem Benzol, schwerer in kaltem Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue, mit Alkalien eine rote Färbung.

4-Brom-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Brom-guajacol $C_7H_7O_2Br$, Formel V (H 784). *B.* Beim Behandeln von Guajacol mit Brom in Eisessig bei Gegenwart von Chinolin

und Schwefelsäure (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER, *A.* **441**, 178). — Kondensation mit Opiansäure bei Gegenwart von 85%iger Schwefelsäure: PUNTAMBEKER, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 489; HELLER, *Z. ang. Ch.* **42**, 172, 175.

4-Brom-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Brom-veratrol $C_8H_9O_2Br = C_6H_3Br(O\cdot CH_3)_2$ (H 784; E I 390). *B.* Aus 4-Brom-brenzcatechin-2-methyläther und Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER, *A.* **441**, 178). — Kp: 127—128°.

Kohlensäure-bis-[5-brom-2-methoxy-phenylester], Bromguajacolcarbonat $C_{15}H_{12}O_5Br_2 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot O)_2CO$ (E I 390). *B.* Durch Einw. von Brom auf Guajacolcarbonat in Methanol (CHERNOFF, *Am. Soc.* **51**, 3073). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Methanol und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

3.4-Dibrom-brenzcatechin-1-methyläther, 3.4-Dibrom-guajacol $C_7H_6O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel [H 785 als 3.4 (oder 4.5 oder 5.6)-Dibrom-guajacol, E I 390 als 3.4 (oder 4.5)-Dibrom-guajacol bezeichnet]. *B.* Aus 3.4-Dibrom-2-amino-anisol durch Diazotieren und Verkochen (BUREŠ, SOUČEK, *Č. čsl. Lékárn.* **8**, 321; *C.* **1929** I, 1099). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). F: 94°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol, Chloroform, kalter konzentrierter und heißer verdünnter Essigsäure, unlöslich in Wasser.

O·CH₃ / ·OH / ·Br / Br

3.4-Dibrom-brenzcatechin-1-methyläther-2-acetat, 3.4-Dibrom-guajacolacetat $C_9H_8O_3Br_2 = C_6H_2Br_2^{3.4}(O\cdot CH_3)^1(O\cdot CO\cdot CH_3)^2$. *B.* Beim Erwärmen von 3.4-Dibrom-guajacol mit Eisessig und wenig Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BUREŠ, SOUČEK, *Č. čsl. Lékárn.* **8**, 322; *C.* **1929** I, 1099). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol und Benzol, schwer in Essigsäure, unlöslich in Wasser.

4.5-Dibrom-brenzcatechin $C_6H_4O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der H 785 als 3.4 (oder 4.5)-Dibrom-brenzcatechin beschriebenen Verbindung von COUSIN (*Bl.* [3] **13** [1895], 720; *A. ch.* [7] **13** [1898], 487) zu (JONES, ROBINSON, *Soc.* **111** [1917], 903; FREJKA, ŠEFRÁNEK, *Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk* Nr. 219, S. 5; Nr. 269, S. 4; *C.* **1936** I, 2338; **1939** II, 74); die Konstitution des bei ca. 120° schmelzenden Präparats der Chem. Fabr. VON HEYDEN (D.R.P. 207544) ist unbekannt (BEILSTEIN-Redaktion).

OH / ·OH / Br· / Br

Tetrabrombrenzcatechin $C_6H_2O_2Br_4$, s. nebenstehende Formel (H 786). Zur Bildung nach JACKSON, KOCH, *Am.* **26**, 31 vgl. SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 2852. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) oder mit Stickstofftetroxyd eine Verbindung $C_6H_4O_8N_2Br_4$ (s. u.). (ZINCKE, *A.* **435**, 164); bei der Einw. von hochkonzentrierter Salpetersäure oder von Salpeterschwefelsäure (88,9% Salpetersäure, 9,9% Schwefelsäure, 1,2% Wasser) bildet sich daneben auch 1.2.5.5-Tetrabrom-cyclohexen-(1)-trion-(3.4.6) (ZI., *A.* **435**, 150; ZI., WEISHAUPT, *A.* **437**, 95). Bei der Einw. von Sauerstoff oder Wasserstoffperoxyd auf eine Lösung in 8 Mol 10%iger Natronlauge erhält man 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4) und andere Produkte (ZETZSCHE, SUKIENNIK, *Helv.* **10**, 95, 101). Über ein Produkt, das beim Kochen von Tetrabrombrenzcatechin mit Acetanhydrid und Zinkstaub entsteht, vgl. KOHN, PFEIFFER, *M.* **48**, 228; SLOOFF, *R.* **54**, 1002; FREJKA, ŠEFRÁNEK, *Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk* Nr. 219, S. 5; Nr. 269, S. 4; *C.* **1936** I, 2338; **1939** II, 74. Läßt man Tetrabrombrenzcatechin unterhalb 40° mit trocknem Pyridin reagieren und behandelt das Reaktionsprodukt mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,15), so erhält man N-[2.5.6-Tribrom-3.4-dioxy-phenyl]-pyridiniumbromid; mit wäßrigem oder alkoholischem Pyridin bei Zimmertemperatur entsteht das Betain des N-[2.5.6-Tribrom-3.4-dioxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds (ZE., S., *Helv.* **10**, 99, 100). — Eine Wismutverbindung des Tetrabrombrenzcatechins findet unter dem Namen Noviform als Antiseptikum Verwendung (J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 203).

OH / Br· / ·OH / Br· / ·Br / Br

Verbindung $C_6H_4O_8N_2Br_4$, vielleicht $O_2N\cdot CHBr\cdot CBr(NO_2)\cdot CBr{:}CBr\cdot C(OH)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) oder von Stickstofftetroxyd auf Tetrabrombrenzcatechin in der Kälte (ZINCKE, *A.* **435**, 164). — Nadeln (aus Chloroform + Benzin oder aus verd. Salpetersäure). F: 126—127°; das aus Chloroform + Benzin umkrystallisierte Produkt schmilzt anfangs unter Zersetzung bei 113—114° und zeigt den Schmelzpunkt 126—127° erst nach kurzem Trocknen. Löslich in Wasser mit saurer Reaktion, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Geht beim Aufbewahren oder beim Erwärmen mit Ameisensäure, Essigsäure oder Schwefelsäure in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 673) über. Beim Kochen mit Wasser entsteht Perbromindon. Zersetzt sich bei der Einw. von Sodalösung oder Alkalilaugen und von Reduktionsmitteln.

BrC·CBr·CBr·CO / CO / >CBr / BrC·CBr·CBr·CBr

Tetrabrombrenzcatechin-dimethyläther, Tetrabromveratrol $C_8H_6O_2Br_4 = C_6Br_4(O\cdot CH_3)_2$ (H 786). Zur Bildung nach BRÜGGEMANN (*J. pr.* [2] **53**, 251) vgl. ZETZSCHE, SUKIENNIK, *Helv.* **10**, 101. — Krystalle (aus Äther oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 151—152°.

Phosphorsäure - phenylester - tetrabrom - o - phenylenester $C_{12}H_5O_4Br_4P$ = $C_6Br_4<{}^{O}_{O}>PO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Tetrabrombrenzcatechin mit Phosphorsäure-phenylester-dichlorid und Chinolin in Chloroform bei 40° (ZETZSCHE, AESCHLIMANN, *Helv.* 9, 714). — Gelblicher Lack. Erweicht von 80° an und schmilzt unscharf bei 110°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Leicht verseifbar.

4-Jod-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Jod-guajacol, Guajadol $C_7H_7O_2I$, Formel I (H 787; E I 390). Physiologische Wirkung und Verhalten im Organismus: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 208.

4-Jod-2-methoxy-phenoxyessigsäure $C_9H_9O_4I$, Formel II. *B.* Aus 5-Jod-guajacol und Chloressigsäure in Gegenwart von Natronlauge (MAMELI, GAMBETTA, RIMINI, *G.* 50 I, 181). — Blättchen (aus Wasser). F: 83—84°.

I. (OH; ·O·CH₃; I) II. (O·CH₂·CO₂H; ·O·CH₃; I) III. (O·CH₃; ·O·CH₂·CO₂H; I) IV. (O·CH₃; ·O·CH₃; I·; I) V. (OH; ·OH; ·NO₂)

5-Jod-2-methoxy-phenoxyessigsäure $C_9H_9O_4I$, Formel III. *B.* Durch Einw. von 2 Atomen Jod auf 2-Methoxy-phenoxyessigsäure bei Gegenwart von etwas Jodsäure in siedendem Chloroform (MAMELI, GAMBETTA, RIMINI, *G.* 50 I, 179). Aus 4-Jod-guajacol (H 6, 787) und Chloressigsäure in Gegenwart von Natronlauge (M., G., R., *G.* 50 I, 180). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 155°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Wird durch konz. Schwefelsäure und durch konz. Salpetersäure zersetzt. — $KC_9H_8O_4I$. Krystalle. Löslich in Wasser. — $AgC_9H_8O_4I$. Brauner Niederschlag. Wird beim Erhitzen schwarz.

4.5-Dijod-brenzcatechin-dimethyläther, 4.5-Dijod-veratrol $C_8H_8O_2I_2$, Formel IV (E I 391; vgl. a. H 787). Geschwindigkeit der Abspaltung von Jod durch Zinn(II)-chlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 70°: SAMPEY, *Am. Soc.* 49, 2851.

3-Nitro-brenzcatechin $C_6H_5O_4N$, Formel V (H 787). *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von Brenzcatechin nach WESELSKY, BENEDIKT (*M.* 3, 386) vgl. MEULENHOFF, *R.* 44, 156; GILBERT, LAXTON, PRIDEAUX, *Soc.* 1927, 2299. Entsteht beim Erhitzen von 2-Nitro-vanillinsäure mit 33%iger Schwefelsäure auf 135—140° (JONA, *R. A. L.* [5] 21 II [1912], 206). — Dunkelgelbe Nadeln (durch Sublimation im Vakuum unterhalb 100°). F: 86° (M.), 86,5° (G., L., PR.). Ist in geschmolzenem Zustand rot (M.). Thermische Analyse des binären Systems mit Campher: JEFREMOW, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] 13, 281, 768; *C.* 1925 II, 523, 524. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,88\times10^{-6}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (G., L., PR.). Zur colorimetrischen Bestimmung der Dissoziationskonstante vgl. G., L., PR. Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wäßr. Borsäure-Lösungen durch 3-Nitro-brenzcatechin bei 25°: MEULENHOFF; BÖESEKEN, M., *Versl. Akad. Amsterdam* 33, 24; *C.* 1924 I, 2501. — Saure Lösungen der Verbindung sind farblos; bei p_H 7,8—10 tritt eine gelbe, bei weiterer Erhöhung des p_H eine rote Färbung auf; bei p_H: 13—14 ist die Lösung purpurfarben (GILBERT, LAXTON, PRIDEAUX).

Bis-[3-nitro-brenzcatechin]-borsäure $HB(C_6H_3O_2\cdot NO_2)_2$. Die Salze lösen sich schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser; dabei verändert sich die Farbe von gelbgrün nach rot (MEULENHOFF, *R.* 44, 158). — $NH_4B(C_6H_3O_2\cdot NO_2)_2$. Gelbe Krystalle. — $KB(C_6H_3O_2\cdot NO_2)_2$. Gelbe Krystalle.

3-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther, 3-Nitro-guajacol $C_7H_7O_4N$, Formel VI (H 788; E I 391). *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-2-acetamino-anisol mit 2n-Natronlauge (INGOLD, INGOLD, *Soc.* 1926, 1317).

VI. (O·CH₃; ·OH; ·NO₂) VII. (OH; ·O·CH₃; ·NO₂)

3-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther, 6-Nitro-guajacol $C_7H_7O_4N$, Formel VII. *B.* Durch Verseifung von 3-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetat mit 2n-Natronlauge auf dem Wasserbad (OXFORD, *Soc.* 1926, 2005). — Gelbliche Prismen (aus Schwefelkohlenstoff oder Petroläther). Rhombisch (BUCKLEY). F: 68,5—69,5°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, leicht in den meisten anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig unter Kühlung 3.4-Dinitro-brenzcatechin-2-methyläther und 3.6-Dinitro-brenzcatechin-monomethyläther; daneben erhält man in geringer Menge 3.4.6-Trinitro-brenzcatechin-2-methyläther, der bei Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,42)

ohne Lösungsmittel als Hauptprodukt entsteht. — Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Natriumsalz. Rötliche Fasern. Leicht löslich.

3-Nitro-brenzcatechin-dimethyläther, 3-Nitro-veratrol $C_8H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ (H 788). *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf das Natriumsalz des 3-Nitro-brenzcatechin-2-methyläthers in siedendem Methanol (OXFORD, *Soc.* **1926**, 2007). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 64—65° (O.). — Liefert beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,5) bei Zimmertemperatur 3.4-Dinitro-veratrol, 3.5-Dinitro-veratrol und 3.4.5-Trinitro-veratrol (VERMEULEN, *R.* **48**, 970).

3-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetat, 6-Nitro-guajacol-acetat $C_9H_9O_5N = (O_2N)^3C_6H_3(O \cdot CH_3)^2(O \cdot CO \cdot CH_3)^1$. *B.* Neben 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-acetat beim Behandeln von Brenzcatechin-methyläther-acetat mit Silbernitrat und Acetylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte (OXFORD, *Soc.* **1926**, 2005). Durch Erhitzen von 3-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther mit Acetanhydrid (O., *Soc.* **1926**, 2007). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 29—30° (O., *Soc.* **1927**, 1968 Anm.). Kp_{12-13}: 168—169° (O., *Soc.* **1926**, 2007).

4-Nitro-brenzcatechin $C_6H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel (H 788; E I 391). Zur Bildung durch Nitrierung von Brenzcatechin nach WESELSKY, BENEDIKT (*M.* **3**, 387) vgl. MEULENHOFF, *R.* **44**, 156. — Hellbraune Krystalle (aus Benzol). F: 173° (GILBERT, LAXTON, PRIDEAUX, *Soc.* **1927**, 2300); hellgelbe Nadeln, F: 177° (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,52 \times 10^{-7}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (G., L., PR.). Zur colorimetrischen Bestimmung der Dissoziationskonstante vgl. G., L., PR. Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wäßr. Borsäure-Lösungen durch 4-Nitro-brenzcatechin bei 25°: M.; BÖESEKEN, M., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 24; *C.* **1924** I, 2501.

[Formel: OH, OH, NO_2]

Bis-[4-nitro-brenzcatechin]-borsäure $HB(C_6H_3O_2 \cdot NO_2)_2$. Die Salze lösen sich schwer in kaltem, etwas leichter in warmem Wasser; die Farbe wechselt dabei von gelb nach rotbraun (MEULENHOFF, *R.* **44**, 158). — $NH_4B(C_6H_3O_2 \cdot NO_2)_2$. Hellgelb. — $KB(C_6H_3O_2 \cdot NO_2)_2$. Hellgelb.

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther, 4-Nitro-guajacol $C_7H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel (H 788; E I 391). *B.* Durch Erhitzen von Kohlensäure-bis-[5-nitro-2-methoxy-phenylester] mit verd. Natronlauge (POLLECOFF, ROBINSON, *Soc.* **113** [1918], 649; ALLAN, R., *Soc.* **1926**, 377). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) unter Kühlung 3.4.5-Trinitro-brenzcatechin-1-methyläther (OXFORD, *Soc.* **1926**, 2011).

[Formel: $O \cdot CH_3$, OH, NO_2]

4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Nitro-guajacol $C_7H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel (H 788; E I 391). *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-anisol oder 5-Nitro-2-acetamino-anisol bei längerem Kochen mit 2n-Natronlauge (INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1318). — F: 99—100° (I., I.). — $KC_7H_6O_4N + C_7H_7O_4N + 3H_2O$. Gelbliche Krystalle. F: 169—171° (H. MEYER, *Fr.* **64**, 79).

[Formel: OH, $O \cdot CH_3$, NO_2]

4-Nitro-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Nitro-veratrol $C_8H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ (H 789; E I 392). *B.* Bei 60-stdg. Erwärmen von 3-Fluor-4-chlor-1-nitro-benzol mit Natriummethylat-Lösung auf 80° (INGOLD, VASS, *Soc.* **1928**, 424). — Darstellung durch Nitrierung von Veratrol mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 0°: DE LANGE, *R.* **45**, 54. — F: 98° (DE L.). — Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,51) in der Kälte entsteht 4.5-Dinitro-veratrol; bei Zimmertemperatur bildet sich außerdem 3.4.5-Trinitro-veratrol (VERMEULEN, *R.* **48**, 969).

4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther, 5-Nitro-2-äthoxy-anisol $C_9H_{11}O_4N = (O_2N)^4C_6H_3(O \cdot CH_3)^2(O \cdot C_2H_5)^1$ (H 789). *B.* Aus 5-Nitro-guajacol beim Behandeln mit Diäthylsulfat und Kaliumcarbonat in Xylol oder mit Äthyljodid in siedender alkoholischer Kalilauge (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 377). Neben 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther bei der Nitrierung von Brenzcatechin-methyläther-äthyläther mit Salpetersäure (D: 1,42) in kaltem Eisessig (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 378; vgl. auch WISINGER, *M.* **21** [1900], 1009). — F: 85° (A., R.). Erstarrungspunkte von Gemischen mit 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther: A., R., *Soc.* **1926**, 378.

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther, 4-Nitro-2-äthoxy-anisol $C_9H_{11}O_4N = (O_2N)^4C_6H_3(O \cdot CH_3)^1(O \cdot C_2H_5)^2$ (H 789). *B.* Aus 4-Nitro-guajacol beim Behandeln mit Diäthylsulfat und Kaliumcarbonat in Xylol oder mit Äthyljodid in siedender alkoholischer Kalilauge (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 377). Neben 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Brenzcatechin-methyläther-äthyläther in kaltem Eisessig (A., R.). — F: 102°. Erstarrungspunkte von Gemischen mit 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther: A., R.

4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-propyläther, 5-Nitro-2-propyloxy-anisol $C_{10}H_{13}O_4N = (O_2N)^4C_6H_3(O \cdot CH_3)^2(O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5)^1$. Beim Kochen von 5-Nitro-guajacol

mit Propyljodid in alkoh. Kalilauge (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 380). Entsteht neben 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-propyläther bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Brenzcatechin-methyläther-propyläther in Eisessig unterhalb 9° (A., R.). — Tafeln. F: 72°. Erstarrungspunkte von Gemischen mit 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-propyläther: A., R.

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-propyläther, 4-Nitro-2-propyloxy-anisol $C_{10}H_{13}O_4N = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^1(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)^2$. *B.* Durch Kochen von 4-Nitro-guajacol mit Propyljodid in alkoh. Kalilauge (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 380). Entsteht neben 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-propyläther bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Brenzcatechin-methyläther-propyläther in Eisessig unterhalb 9° (A., R.). — F: 106°. Erstarrungspunkte von Gemischen mit 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyl-äther-1-propyläther: A., R.

4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-isopropyläther, 5-Nitro-2-isopropyl-oxy-anisol $C_{10}H_{13}O_4N = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^2[O\cdot CH(CH_3)_2]^1$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-guajacol mit Isopropyljodid in alkoh. Kalilauge (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 381). Neben 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-isopropyläther bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Brenzcatechin-methyläther-isopropyläther in Eisessig in der Kälte (A., R.). — Gelbe Prismen. F: 53°. Erstarrungspunkte von Gemischen mit 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-isopropyläther: A., R.

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-isopropyläther, 4-Nitro-2-isopropyl-oxy-anisol $C_{10}H_{13}O_4N = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^1[O\cdot CH(CH_3)_2]^2$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-guajacol mit Isopropyljodid in alkoh. Kalilauge (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 381). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Brenzcatechin-methyläther-isopropyläther in Eisessig in der Kälte, neben 4-Nitrobrenzcatechin-2-methyläther-1-isopropyläther (A., R.). — Blaßgelbe Nadeln. F: 83°. Erstarrungspunkte von Gemischen mit 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-isopropyläther: A., R.

4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-butyläther, 5-Nitro-2-butyloxy-anisol $C_{11}H_{15}O_4N = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^2(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)^1$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-guajacol mit Butyljodid in alkoh. Kalilauge (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 381). Neben 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-butyläther bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Brenzcatechin-methyläther-butyläther in Eisessig unterhalb 12° (A., R.). — Blaßgelbe Prismen. F: 56°. Erstarrungspunkte von Gemischen mit 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyl-äther-2-butyläther: A., R.

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-butyläther, 4-Nitro-2-butyloxy-anisol $C_{11}H_{15}O_4N = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^1(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)^2$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-guajacol mit Butyljodid in alkoh. Kalilauge (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 381). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Brenzcatechin-methyläther-butyläther in Eisessig unterhalb 12°, neben 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-butyläther (A., R.). — F: 74°. Erstarrungspunkte von Gemischen mit 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-butyläther: A., R.

4(?)-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-phenyläther, 5(?)-Nitro-2-methoxy-diphenyläther $C_{13}H_{11}O_4N = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^1(O\cdot C_6H_5)^2(?)$. *B.* Entsteht bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 2-Methoxy-diphenyläther in Eisessig, neben anderen Produkten (LEA, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 412). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70—71°.

4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-benzyläther, 5-Nitro-2-benzyloxy-anisol $C_{14}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-guajacol mit Benzylchlorid in alkoh. Kalilauge (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 382). Neben 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-benzyläther beim Behandeln von Brenzcatechin-methyläther-benzyläther mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig unter Kühlung (A., R.). — F: 82°. Erstarrungspunkte von Gemischen mit 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-benzyläther: A., R.

[Formel: $O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, $O\cdot CH_3$, NO_2 am Benzolring]

4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-[3-chlor-benzyläther], 5-Nitro-2-[3-chlor-benzyloxy]-anisol $C_{14}H_{12}O_4NCl = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^2(O\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl)^1$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-guajacol mit 3-Chlor-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (OXFORD, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2242). Neben 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-[3-chlor-benzyläther] beim Behandeln von Brenzcatechin-methyläther-[3-chlor-benzyläther] mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig (O., R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Thermische Analyse des binären Systems mit 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-[3-chlor-benzyl-äther]: O., R.

4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-[4-chlor-benzyläther], 5-Nitro-2-[4-chlor-benzyloxy]-anisol $C_{14}H_{12}O_4NCl = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^2(O\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl)^1$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-guajacol mit 4-Chlor-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (OXFORD, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2242). Entsteht neben 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyl-

äther-2-[4-chlor-benzyläther] beim Behandeln von Brenzcatechin-methyläther-[4-chlor-benzyläther] mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig (O., R.). — Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BUCKLEY). F: 120—120,5°. Thermische Analyse des binären Systems mit 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-[4-chlor-benzyläther]: O., R.

4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-[3-nitro-benzyläther], 5-Nitro-2-[3-nitro-benzyloxy]-anisol $C_{14}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^2(O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)^1$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 5-Nitro-guajacols beim Kochen mit 3-Nitro-benzylbromid in Alkohol (OXFORD, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 386). Entsteht neben 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-[3-nitro-benzyläther] beim Behandeln von Brenzcatechin-methyläther-[3-nitro-benzyläther] mit Salpetersäure (D: 1,42) (O., R.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 140,5—141,5°. Thermische Analyse des binären Systems mit 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-[3-nitro-benzyläther]: O., R.

4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-[4-nitro-benzyläther], 5-Nitro-2-[4-nitro-benzyloxy]-anisol $C_{14}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^2(O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)^1$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-guajacol mit 4-Nitro-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (OXFORD, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 388). Entsteht neben 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-[4-nitro-benzyläther] beim Behandeln von Brenzcatechin-methyläther-[4-nitro-benzyläther] mit Salpetersäure (D: 1,42) (O., R.). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 163,5° bis 164,5°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Thermische Analyse des binären Systems mit 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-[4-nitro-benzyläther]: O., R.

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-benzyläther, 4-Nitro-2-benzyloxy-anisol $C_{14}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-guajacol mit Benzylchlorid in alkoh. Kalilauge (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 382). Entsteht neben 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-benzyläther bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Brenzcatechin-methyläther-benzyläther in Eisessig unter Kühlung (A., R.). — Wird durch Krystallisation aus Alkohol in zwei Formen mit den Schmelzpunkten 93° und 98° erhalten. Thermische Analyse des binären Systems mit 4-Nitrobrenzcatechin-2-methyläther-1-benzyläther: A., R.

[Formel: Benzolring mit $O\cdot CH_3$ (oben), $O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (rechts oben), NO_2 (unten)]

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-[3-chlor-benzyläther], 4-Nitro-2-[3-chlor-benzyloxy]-anisol $C_{14}H_{12}O_4NCl = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^1(O\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl)^2$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-guajacol mit 3-Chlor-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (OXFORD, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2241). Neben 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-[3-chlor-benzyläther] bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Brenzcatechin-methyläther-[3-chlor-benzyläther] in Eisessig (O., R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130,5°. Thermische Analyse des binären Systems mit 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-[3-chlor-benzyläther]: O., R.

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-[4-chlor-benzyläther], 4-Nitro-2-[4-chlor-benzyloxy]-anisol $C_{14}H_{12}O_4NCl = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^1(O\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl)^2$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-guajacol mit 4-Chlor-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (OXFORD, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2242). Entsteht neben 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-[4-chlor-benzyläther] bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Brenzcatechin-methyläther-[4-chlor-benzyläther] in Eisessig (O., R., *Soc.* **1927**, 2244). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115—117°. Thermische Analyse des binären Systems mit 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-[4-chlor-benzyläther]: O., R.

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-[3-nitro-benzyläther], 4-Nitro-2-[3-nitro-benzyloxy]-anisol $C_{14}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^1(O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)^2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-guajacol mit 3-Nitro-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (OXFORD, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 386). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Brenzcatechin-methyläther-[3-nitro-benzyläther] in Eisessig, neben 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-[3-nitro-benzyläther] (O., R.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 164,5—165°. Thermische Analyse des binären Systems mit 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-[3-nitro-benzyläther]: O., R.

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-[4-nitro-benzyläther], 4-Nitro-2-[4-nitro-benzyloxy]-anisol $C_{14}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^1(O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)^2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-guajacol mit 4-Nitro-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (OXFORD, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 388). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Brenzcatechin-1-methyläther-2-[4-nitro-benzyläther] in Eisessig, neben 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-[4-nitro-benzyläther] (O., R.). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 167° bis 168°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Thermische Analyse des binären Systems mit 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-[4-nitro-benzyläther]: O., R.

4-Nitro-brenzcatechin-dibenzyläther $C_{20}H_{17}O_4N = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2^{1.2}$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-brenzcatechin mit Benzylchlorid in alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (BALABAN, *Soc.* **1929**, 1092). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. Sehr schwer löslich

in Alkohol, leicht in Aceton, Benzol, Chloroform und Äther. — Beständig gegen Natronlauge. Wird durch konz. Salzsäure langsam verseift.

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-acetat, 4-Nitro-guajacol-acetat $C_9H_9O_5N = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^1(O\cdot CO\cdot CH_3)^2$ (H 789). *B.* Entsteht neben 3-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetat bei der Einw. von Silbernitrat auf eine Lösung von Brenzcatechin-methyläther-acetat und Acetylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (OXFORD, *Soc.* **1926**, 2005). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101—102°.

4-Nitro-1.2-diacetoxy-benzol, 4-Nitro-brenzcatechin-diacetat $C_{10}H_9O_6N = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2^{1.2}$. *B.* Aus 4-Nitro-brenzcatechin beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BALABAN, *Soc.* **1929**, 1092). — Prismen (aus Alkohol). F: 98°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton. — Wird durch verd. Salzsäure langsam, durch kalte 2 n-Natronlauge schnell verseift.

Kohlensäure-bis-[5-nitro-2-methoxy-phenylester] $C_{15}H_{12}O_9N_2 = [(O_2N)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot O]_2CO$ (E I 392). Zur Bildung nach POLLECOFF, ROBINSON (*Soc.* **113**, 648) vgl. ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 377.

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-[β-diäthylamino-äthyläther], β-[5-Nitro-2-methoxy-phenoxy]-triäthylamin $C_{13}H_{20}O_4N_2 = (O_2N)^4C_6H_3(O\cdot CH_3)^1[O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2]^2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 4-Nitro-guajacols und Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin in siedendem Xylol (I. G. Farbenind., D. R. P. 490418; *C.* **1930** I, 2314; *Frdl.* **16**, 2706). — Dickes gelbrotes Öl. $Kp_{1,5-2}$: 189—192°.

x-Nitro-brenzcatechin-methyläthyläther, „α-Nitrobrenzcatechinmethyläthyläther" $C_9H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)(O\cdot C_2H_5)$ (H 789). Bei dieser von WISINGER (*M.* **21**, 1009) beschriebenen Verbindung handelt es sich vermutlich um 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther (S. 790); vgl. dazu ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 378.

5-Brom-4-nitro-brenzcatechin-dimethyläther, 5-Brom-4-nitro-veratrol $C_8H_8O_4NBr$, Formel I (E I 393). *B.* Durch Behandlung von 6-Brom-veratrumsäure mit kalter Salpetersäure (D: 1,42) (HEAP, JONES, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2022). — F: 121—122°.

3.4-Dinitro-brenzcatechin-2-methyläther, 5.6-Dinitro-guajacol $C_7H_6O_6N_2$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 3-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther in Eisessig unter Kühlung, neben 3.6-Dinitro-brenzcatechin-monomethyläther und wenig 3.4.6-Trinitro-brenzcatechin-2-methyläther (OXFORD, *Soc.* **1926**, 2009). — Tafeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 109,5—110°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther, ziemlich schwer in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln.

I. $O\cdot CH_3$, $O\cdot CH_3$, Br, NO_2 II. OH, $O\cdot CH_3$, NO_2, NO_2 III. OH, OH, O_2N, NO_2 IV. $O\cdot CH_3$, OH, O_2N, NO_2

3.4-Dinitro-brenzcatechin-dimethyläther, 3.4-Dinitro-veratrol $C_8H_8O_6N_2 = (O_2N)_2^{3.4}C_6H_2(O\cdot CH_3)_2^{1.2}$ (E I 393). *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat auf 3.4-Dinitro-brenzcatechin-2-methyläther in Xylol (OXFORD, *Soc.* **1926**, 2009). Entsteht in geringer Menge neben 3.5-Dinitro-veratrol und 3.4.5-Trinitro-veratrol beim Eintragen von 3-Nitro-veratrol in Salpetersäure (D: 1,5) bei Zimmertemperatur (VERMEULEN, *R.* **48**, 970). — Blättchen (aus Alkohol). F: 90° (V.), 91° (O.). — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure 3.4.5-Trinitro-veratrol (V.).

3.4-Dinitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetat, 5.6-Dinitro-guajacol-acetat $C_9H_8O_7N_2 = (O_2N)_2^{3.4}C_6H_2(O\cdot CH_3)^2(O\cdot CO\cdot CH_3)^1$. Blättchen (aus Alkohol). F: 99—100,5° (OXFORD, *Soc.* **1926**, 2009). Ziemlich leicht löslich in kaltem Methanol, sehr schwer in kaltem Alkohol.

3.5-Dinitro-brenzcatechin $C_6H_4O_6N_2$, Formel III (H 791; E I 394). F: 164° (GILBERT, LAXTON, PRIDEAUX, *Soc.* **1927**, 2297). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,9\times10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (GI., L., PR.). Saure Lösungen sind farblos; die Lösungen werden mit steigendem p_H erst gelb, dann orange und rotbraun; stark alkalische Lösungen sind purpurrot; zur colorimetrischen Bestimmung der Dissoziationskonstante vgl. LAXTON, PRIDEAUX, RADFORD, *Soc.* **127**, 2500. Einfluß auf das elektrische Leitvermögen von wäßr. Borsäure-Lösungen bei 25°: BÖESEKEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 190; *C.* **1926** I, 26. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in Eisessig 6-Nitro-4-amino-brenzcatechin (HELLER, LINDNER, GEORGI, *B.* **56**, 1872).

3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther, 3.5-Dinitro-guajacol $C_7H_6O_6N_2$, Formel IV auf S. 793 (H 791; E I 394). *B.* Beim Behandeln von Guajacol in Äther mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (BAKER, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 156). Zur Bildung durch Nitrierung von 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther (POLLECOFF, ROBINSON, *Soc.* **113**, 648) vgl. CHAPMAN, PERKIN, RO., *Soc.* **1927**, 3031.

3.5-Dinitro-brenzcatechin-dimethyläther, 3.5-Dinitro-veratrol $C_8H_8O_6N_2 = (O_2N)_2^{3.5}C_6H_2(O\cdot CH_3)_2^{1.2}$ (H 791; E I 394). *B.* Beim Eintragen von 3-Nitro-veratrol in Salpetersäure (D: 1,5) bei Zimmertemperatur, neben 3.4-Dinitro-veratrol und 3.4.5-Trinitro-veratrol (VERMEULEN, *R.* **48**, 970). Aus 3.5-Dinitro-guajacol beim Erhitzen mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Nitrobenzol (CHAPMAN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 3031) oder in Xylol (BAKER, RO., *Soc.* **1929**, 156) oder beim Behandeln mit Diazomethan (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 688). — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Zinn(II)-chlorid und alkoh. Salzsäure 5-Nitro-3-amino-veratrol (V.). Bei der Reduktion mit Zinn und wäßr. Salzsäure auf dem Dampfbad und nachfolgendem Kochen des entstandenen Diamins mit wäßr. Zinn(II)-chlorid-Lösung in Kohlendioxyd-Atmosphäre erhält man 4.5-Dimethoxy-resorcin (CH., P., RO., *Soc.* **1927**, 3031). Bei der Reaktion mit Hydroxylamin in Alkohol und folgenden Einw. von siedendem wäßrigem Ammoniak bildet sich 3.5-Dinitro-2-amino-anisol (B., F.).

3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-phenyläther, 3.5-Dinitro-guajacol-2-phenyläther, 4.6-Dinitro-2-methoxy-diphenyläther $C_{13}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2^{3.5}C_6H_2(O\cdot CH_3)^1(O\cdot C_6H_5)^2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-3.5-dinitro-anisol mit Natriumphenolat in Phenol (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 688). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. — Liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin in Alkohol und folgenden Kochen mit wäßr. Ammoniak 3.5-Dinitro-2-amino-anisol.

3.5-Dinitro-brenzcatechin-1(?)-acetat $C_8H_6O_7N_2 = (O_2N)_2^{3.5}C_6H_2(OH)^2(O\cdot CO\cdot CH_3)^1$ (?). *B.* Aus Brenzcatechindiacetat und höchst konzentrierter Salpetersäure (KEHRMANN, PRUNIER, *Helv.* **7**, 986; vgl. NIETZKI, MOLL, *B.* **26** [1893], 2183). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 120° (K., PR.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser (K., PR.). — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Zinkchlorid 3.5-Dinitro-brenzcatechin-diacetat (K., PR.). — Die Alkalisalze sind goldgelb (K., PR.).

3.5-Dinitro-brenzcatechin-diacetat $C_{10}H_8O_8N_2 = (O_2N)_2^{3.5}C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2^{1.2}$ (H 792). Die von NIETZKI, MOLL (*B.* **26**, 2183) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist als 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1(?)-acetat (s. o.) erkannt worden (KEHRMANN, PRUNIER, *Helv.* **7**, 986). — *B.* 3.5-Dinitro-brenzcatechin-diacetat entsteht beim Kochen von 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1(?)-acetat mit Acetanhydrid und wenig Zinkchlorid (KEHRMANN, PRUNIER, *Helv.* **7**, 987). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 112—114°. Unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Wasser 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1(?)-acetat.

3.6-Dinitro-brenzcatechin-monomethyläther, 3.6-Dinitro-guajacol $C_7H_6O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 3-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther in Eisessig unter Kühlung, neben 3.4-Dinitro-brenzcatechin-2-methyläther und wenig 3.4.6-Trinitro-brenzcatechin-2-methyläther (OXFORD, *Soc.* **1926**, 2008). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 69—70°. In der Kälte leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Löslich in verd. Sodalösung mit orangeroter, beim Ansäuern in Gelb übergehender Farbe. — Liefert bei der Einw. von konz. Salpetersäure 3.4.6-Trinitro-brenzcatechin-2-methyläther. — **Natriumsalz.** Orangerot.

O·CH₃ ; O₂N· ; ·OH ; ·NO₂

3.6-Dinitro-brenzcatechin-dimethyläther, 3.6-Dinitro-veratrol $C_8H_8O_6N_2 = (O_2N)_2^{3.6}C_6H_2(O\cdot CH_3)_2^{1.2}$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dinitro-brenzcatechin-monomethyläther mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Xylol (OXFORD, *Soc.* **1926**, 2008). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 56°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Methanol, sehr schwer in Petroläther.

3.6-Dinitro-brenzcatechin-methyläther-acetat, 3.6-Dinitro-guajacol-acetat $C_9H_8O_7N_2 = (O_2N)_2^{3.6}C_6H_2(O\cdot CH_3)^1(O\cdot CO\cdot CH_3)^2$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 56° (OXFORD, *Soc.* **1926**, 2008). Ziemlich leicht löslich in kaltem Methanol, schwer in kaltem Alkohol.

4.5-Dinitro-brenzcatechin-dimethyläther, 4.5-Dinitro-veratrol $C_8H_8O_6N_2$, s. nebenstehende Formel (H 792; E I 394). *B.* Beim Nitrieren von 4-Nitro-veratrol mit Salpetersäure (D: 1,51) unter Kühlung (VERMEULEN, *R.* **48**, 969). Beim Kochen von 6-Nitro-3.4-dimethoxy-acetophenon mit Salpetersäure (D: 1,42) (LAWSON, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **125**, 653). — F: 130—131° (V.). 10 cm³ absol. Methanol lösen bei 15° 0,177 g, bei 25° 0,105 g, bei 35° 0,182 g, bei 45° 0,250 g (PARIJS, *R.* **49**, 501). — Liefert beim Erwärmen mit Zinn(II)-chlorid und alkoh. Salzsäure 5-Nitro-4-amino-veratrol (V.).

O·CH₃ ; ·O·CH₃ ; O₂N· ; NO₂

Bei der Einw. von Natriummethylat entsteht 5-Nitro-1.2.4-trimethoxy-benzol (PA.). Geschwindigkeit dieser Reaktion: PA., *R.* **48**, 562.

4.5-Dinitro-brenzcatechin-methyläther-äthyläther, 4.5-Dinitro-2-äthoxy-anisol $C_9H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2^{4.5}C_6H_2(O\cdot CH_3)^1(O\cdot C_2H_5)^2$. *B.* Bei der Einw. von kalter Salpetersäure (D: 1,42) auf ein Gemisch aus 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther und 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 378). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. — Beim Leiten von Schwefelwasserstoff in eine heiße wäßrig-alkoholische Lösung erhält man eine Verbindung $C_{18}H_{20}O_6N_4S$ (gelbe Tafeln; F: 175°; schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform).

4.5-Dinitro-brenzcatechin-methyläther-propyläther, 4.5-Dinitro-2-propyloxy-anisol $C_{10}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2^{4.5}C_6H_2(O\cdot CH_3)^1(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)^2$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf ein Gemisch von 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-propyläther und 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-propyläther (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 380). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

4.5-Dinitro-brenzcatechin-methyläther-isopropyläther, 4.5-Dinitro-2-isopropyloxy-anisol $C_{10}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2^{4.5}C_6H_2(O\cdot CH_3)^1[O\cdot CH(CH_3)_2]^2$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf ein Gemisch von 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-isopropyläther und 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-isopropyläther (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 381). — Tafeln. F: 129°. Leicht löslich in Alkohol.

4.5-Dinitro-brenzcatechin-methyläther-butyläther, 4.5-Dinitro-2-butyloxy-anisol $C_{11}H_{14}O_6N_2 = (O_2N)_2^{4.5}C_6H_2(O\cdot CH_3)^1(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)^2$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf ein Gemisch von 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-butyläther und 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-butyläther (ALLAN, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 382). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 97°.

3.4.5-Trinitro-brenzcatechin-1-methyläther, 3.4.5-Trinitro-guajacol $C_7H_5O_8N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.4.5-Trinitro-veratrol mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) in Eisessig (KOHN, LÖFF, *M.* **45**, 612). Bei der Nitrierung von 4-Nitro-guajacol mit Salpetersäure (D: 1,42) unter Kühlung (OXFORD, *Soc.* **1929**, 2011). — Hellgelbe Krystalle (aus Wasser) oder Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). Schmilzt unter Zersetzung bei 144—147° (O.), bei 143—149° (K., L.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (K., L.), schwer löslich in Wasser mit orangegelber Farbe (O.). Löst sich in konzentrierter wäßriger Sodalösung unter Kohlendioxyd-Entwicklung (O.). Die Lösung in Kalilauge ist rot (K., L.). — Färbt die Haut intensiv gelb (K., L.). — Natriumsalz. Gelb (O.).

(Formel: Benzolring mit O·CH₃, ·OH, ·NO₂, NO₂, O₂N·)

3.4.5-Trinitro-brenzcatechin-dimethyläther, 3.4.5-Trinitro-veratrol $C_8H_7O_8N_3$, s. nebenstehende Formel (H 792; E I 395). *B.* Aus Veratrol durch stufenweise Nitrierung (KOHN, LÖFF, *M.* **45**, 612). Beim Behandeln von 3.4-Dinitro-veratrol mit Salpeterschwefelsäure (VERMEULEN, *R.* **48**, 970). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd, 5-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd oder 6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd auf dem Wasserbad (DE LANGE, *R.* **45**, 49). — Liefert beim Kochen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) in Eisessig 3.4.5-Trinitro-guajacol (K., L.). Beim Behandeln mit Methylamin in verd. Alkohol erhält man 3.5-Dinitro-2.4-bis-methylamino-anisol (E I **13**, 206) (HINDMARSH, KNIGHT, ROBINSON, *Soc.* **111** [1917], 944). Bei der Einw. von Anilin in siedendem Methanol entsteht 4.5 (oder 5.6)-Dinitro-3 (oder 4)-anilino-veratrol (E I **13**, 312) (H., KN., R.). Erhitzt man 3.4.5-Trinitro-veratrol mit Pyridin oder Chinolin, so erhält man das N-Methyl-pyridiniumsalz bzw. das N-Methyl-chinoliniumsalz des 3.4.5-Trinitro-guajacols (K., L.).

(Formel: Benzolring mit O·CH₃, ·O·CH₃, ·NO₂, NO₂, O₂N·)

3.4.6-Trinitro-brenzcatechin-2-methyläther, 3.5.6-Trinitro-guajacol $C_7H_5O_8N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 3-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther oder auf 3.6-Dinitro-brenzcatechin-monomethyläther (OXFORD, *Soc.* **1926**, 2009). — Ist dimorph. Die höherschmelzende Form bildet monoklin sphenoidische Krystalle (aus Benzol + Petroläther oder aus Tetrachlorkohlenstoff bei rascher Abscheidung). F: 113,5°; zersetzt sich bei 131°. Krystallographisches: BUCKLEY, *Soc.* **1926**, 2010. Die niedrigerschmelzende Form bildet gelbe Blättchen (aus Wasser oder aus Tetrachlorkohlenstoff bei langsamer Abscheidung). F: 108—109°; geht unterhalb 131° in die höherschmelzende Form über und zersetzt sich bei 145—175° je nach Art des Erhitzens. Schwer löslich in kaltem Wasser mit hellgelber Farbe. Löst sich in wäßr. Sodalösung unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Die anfangs gelbe Lösung in 10%iger wäßriger Natronlauge wird bald dunkelrot. — Natriumsalz. Gelb.

(Formel: Benzolring mit OH, ·O·CH₃, ·NO₂, NO₂, O₂N·)

Schwefelanaloga des Brenzcatechins.

2-Methoxy-1-mercapto-benzol, Monothiobrenzcatechin-O-methyläther, 2-Methoxy-thiophenol, 2-Thio-guajacol $C_7H_8OS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SH$ (H 793). *B.* Bei der Reduktion von 3-[2-Methoxy-phenylsulfon]-chinaldin und ähnlichen Verbindungen mit Zinn und Salzsäure (TRÖGER, BROHM, *J. pr.* [2] **111**, 181; TR., DIMITROFF, *J. pr.* [2] **111**, 197; TR., PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 236; TR., KESTENBACH, *J. pr.* [2] **114**, 231, 235; TR., KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **114**, 265, 266). Zur Bildung durch Behandlung von diazotiertem o-Anisidin mit äthylxanthogensaurem Kalium und folgende Verseifung vgl. BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 793. — Einw. von Nitrosylchlorid auf 2-Methoxy-thiophenol und auf das Bleisalz: RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1312.

2-Oxy-1-methylmercapto-benzol, Monothiobrenzcatechin-S-methyläther, Methyl-[2-oxy-phenyl]-sulfid, 1-Thio-guajacol $C_7H_8OS = HO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Verkochen von diazotiertem Methyl-[2-amino-phenyl]-sulfid (HOLT, REID, *Am. Soc.* **46**, 2335; vgl. a. BRAND, STALLMANN, *B.* **54**, 1583). — Kp_{23}: 105°; D_4^{25}: 1,168 (H., R.). Flüchtig mit Wasserdampf (H., R.). — Liefert beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid bei 180° x-Oxy-x-methylmercapto-anthrachinon (H., R.). Bei der Einw. von 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure bei 180° in Gegenwart von wenig Zinkchlorid bildet sich 3'-Methylmercapto-phenolphthalein (H., R.).

Methyl-[2-oxy-phenyl]-sulfon $C_7H_8O_3S = HO\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Verkochen von diazotiertem Methyl-[2-amino-phenyl]-sulfon (HOLT, REID, *Am. Soc.* **46**, 2335). — Amorph (aus Alkohol durch Äther gefällt). Schmilzt nicht bis 220°.

2-Methoxy-1-methylmercapto-benzol, Monothiobrenzcatechin-dimethyläther, 2-Methoxy-thioanisol, S-Methyl-2-thio-guajacol $C_8H_{10}OS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$ (H 793). *B.* Durch Kochen von 2-Thio-guajacol mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung oder mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge (HOLMES, INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1687). — Krystalle. F: ca. 19° (POLLARD, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3091). Kp: 238° (H., I., I.). — Wird durch Salpetersäure (D: 1,5) in Acetanhydrid zu Methyl-[2-methoxy-phenyl]-sulfoxyd oxydiert; beim Behandeln mit überschüssiger rauchender Salpetersäure bei —10° bildet sich Methyl-[5-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfoxyd (H., I., I.; P., R.; I., I., *Soc.* **1926**, 3093). Bei der Bromierung entsteht 4.6(?)-Dibrom-1-thio-brenzcatechin-dimethyläther (H., I., I.).

Methyl-[2-methoxy-phenyl]-sulfoxyd $C_8H_{10}O_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Methyl-[2-methoxy-phenyl]-sulfid in Acetanhydrid (HOLMES, INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1687; POLLARD, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3091; I., I., *Soc.* **1926**, 3093). — Prismen (aus Petroläther). F: 44° (P., R.). Kp_2: 144—146° (H., I., I.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Methyl-[2-methoxy-phenyl]-sulfon (P., R.). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure bei 0° erhält man Methyl-[5-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfoxyd (H., I., I.; vgl. P., R.; I., I.).

Methyl-[2-methoxy-phenyl]-sulfon $C_8H_{10}O_3S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_3$ (H 793). *B.* Durch Methylierung von o-Anisolsulfinsäure mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge (HOLMES, INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1688). Aus Methyl-[2-methoxy-phenyl]-sulfoxyd durch Oxydation mit Permanganat (POLLARD, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3091). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 91° (P., R., *Soc.* **1926**, 3091 Anm.). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° Methyl-[3-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfon und Methyl-[5-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfon (H., I., I.).

2-Äthoxy-1-mercapto-benzol, Monothiobrenzcatechin-O-äthyläther, 2-Äthoxy-thiophenol $C_8H_{10}OS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SH$ (H 793). *B.* Bei der Reduktion von 3-[2-Äthoxy-phenylsulfon]-chinaldin und ähnlichen Verbindungen mit Zinn und Salzsäure (TRÖGER, BROHM, *J. pr.* [2] **111**, 190; TR., DIMITROFF, *J. pr.* [2] **111**, 204; TR., KESTENBACH, *J. pr.* [2] **114**, 231, 235).

2-Oxy-1-butylmercapto-benzol, Monothiobrenzcatechin-S-butyläther, Butyl-[2-oxy-phenyl]-sulfid $C_{10}H_{14}OS = HO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Verkochen von diazotiertem Butyl-[2-amino-phenyl]-sulfid (HOLT, REID, *Am. Soc.* **46**, 2334). — Kp_{10}: 125°. D_4^{25}: 1,061. Flüchtig mit Wasserdampf.

2-Oxy-diphenylsulfid $C_{12}H_{10}OS = HO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_5$ (E I 396). *B.* Beim Verkochen von diazotiertem 2-Amino-diphenylsulfid (HOLT, REID, *Am. Soc.* **46**, 2335). Aus 2-Methoxy-diphenylsulfid beim Erwärmen mit Acetanhydrid und 48%iger Bromwasserstoffsäure (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1533). — F: 44° (Ho., R.). Kp_3: 140° (HI., J.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Wasser (HI., J.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelblichgrüne Färbung, die beim Erhitzen in Dunkelblau übergeht (HI., J.). — Bactericide Wirkung: HI., J.

2-Methoxy-diphenylsulfid $C_{13}H_{12}OS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Durch tropfenweise Zugabe von diazotiertem o-Anisidin zu einer Lösung von Thiophenol in Natronlauge bei 70° (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1533). — Öl von äther. Geruch. Kp_3: 150—152°.

[2-Methoxy-phenyl]-acetonyl-sulfon, [2-Methoxy-phenylsulfon]-aceton $C_{10}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 396). Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Benzol α'-Brom-α-[2-methoxy-phenylsulfon]-aceton; bei der Einw. von überschüssigem Brom in Eisessig erhält man α'.α'-Dibrom-α-[2-methoxy-phenylsulfon]-aceton (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 234). Beim Kochen mit 2-Amino-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von wenig Natronlauge bildet sich 3-[2-Methoxy-phenylsulfon]-chinaldin (TR., BROHM, *J. pr.* [2] **111**, 179).

α'-Brom-α-[2-methoxy-phenylsulfon]-aceton $C_{10}H_{11}O_4BrS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf [2-Methoxy-phenylsulfon]-aceton in Benzol (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 227). — Prismen (aus Alkohol). F: 115°. Löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther und Wasser.

α'.α'-Dibrom-α-[2-methoxy-phenylsulfon]-aceton $C_{10}H_{10}O_4Br_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CHBr_2$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Brom in Eisessig auf [2-Methoxy-phenylsulfon]-aceton sowie auf α'-Brom-α-[2-methoxy-phenylsulfon]-aceton (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 234). — Nadeln. F: 160°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit o-anisolsulfinsaurem Natrium α.α'-Bis-[2-methoxy-phenylsulfon]-aceton.

[2-Äthoxy-phenyl]-acetonyl-sulfon, [2-Äthoxy-phenylsulfon]-aceton $C_{11}H_{14}O_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus o-phenetolsulfinsaurem Natrium und Chloraceton (TRÖGER, BROHM, *J. pr.* [2] **111**, 188). — Nadeln. F: 59°. Löslich in Alkohol und Äther.

Oxim $C_{11}H_{15}O_4NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Prismen. F: 122° (TRÖGER, BROHM, *J. pr.* [2] **111**, 188). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser.

α'-Brom-α-[2-äthoxy-phenylsulfon]-aceton $C_{11}H_{13}O_4BrS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf [2-Äthoxy-phenylsulfon]-aceton in Benzol (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 231). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser.

α-[4-Brom-phenylsulfon]-α'-[2-methoxy-phenylsulfon]-aceton $C_{16}H_{15}O_6BrS_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erhitzen von α'-Brom-α-[4-brom-phenylsulfon]-aceton mit dem Natriumsalz der o-Anisolsulfinsäure in Alkohol (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 238). — Blättchen (aus Alkohol). F: 160°.

α-[2-Methoxy-phenylsulfon]-α'-p-tolylsulfon-aceton $C_{17}H_{18}O_6S_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α'-Brom-α-[2-methoxy-phenylsulfon]-aceton beim Erhitzen mit dem Natriumsalz der p-Toluolsulfinsäure in Alkohol (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 227). Beim Erhitzen von α'-Brom-α-p-tolylsulfon-aceton mit dem Natriumsalz der o-Anisolsulfinsäure in Alkohol (TR., P.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 177°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 113°.

α.α'-Bis-[2-methoxy-phenylsulfon]-aceton $C_{17}H_{18}O_7S_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2)_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von o-anisolsulfinsaurem Natrium mit α'-Brom-α-[2-methoxy-phenylsulfon]-aceton oder mit α'.α'-Dibrom-α-[2-methoxy-phenylsulfon]-aceton in Alkohol (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 235). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

α-[2-Äthoxy-phenylsulfon]-α'-p-tolylsulfon-aceton $C_{18}H_{20}O_6S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α'-Brom-α-[2-äthoxy-phenylsulfon]-aceton mit dem Natriumsalz der p-Toluolsulfinsäure oder von α'-Brom-α-p-tolylsulfon-aceton mit dem Natriumsalz der o-Phenetolsulfinsäure (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 231). — Prismen (aus Alkohol). F: 144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 80°.

[2-Methoxy-phenylmercapto]-essigsäure, S-[2-Methoxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_9H_{10}O_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von 2-Thio-guajacol mit chloressigsaurem Natrium in siedendem Wasser (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 300). — Nadeln (aus Benzin). F: 114—115°. Löslich in kaltem Chloroform sowie in heißem Alkohol, Benzol, Benzin und Wasser. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,82 \times 10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet).

Cyanmethyl-[2-methoxy-phenyl]-sulfon, [2-Methoxy-phenylsulfon]-acetonitril $C_9H_9O_3NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 795; E I 396). Liefert beim Behandeln mit 2-Amino-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von wenig Alkali auf dem Wasserbad 2-Amino-3-[2-methoxy-phenylsulfon]-chinolin (TRÖGER, MEINECKE, *J. pr.* [2] **106**, 220).

β-[2-Oxy-phenylmercapto]-propionsäure, S-[2-Oxy-phenyl]-thiohydracrylsäure $C_9H_{10}O_3S = HO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Diazotieren und Verkochen von β-[2-Amino-phenylmercapto]-propionsäure (MAYER, HORST, *B.* **56**, 1416, 1418). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 86—88°.

4-Chlor-2-oxy-1-methylmercapto-benzol, 4-Chlor-1-thio-brenzcatechin-1-methyläther, Methyl-[4-chlor-2-oxy-phenyl]-sulfid C_7H_7OClS, Formel I. *B* Beim Diazotieren von 4-Chlor-2-amino-thioanisol und Eintragen der Diazoniumsulfat-Lösung in siedende wäßrige Kupfersulfat-Lösung (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 12). — Gelbliches Öl. Kp_{13}: ca. 100°. Flüchtig mit Wasserdampf.

5-Chlor-2-methoxy-1-mercapto-benzol, 5-Chlor-1-thio-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Chlor-2-methoxy-thiophenol, 4-Chlor-2-thio-guajacol C_7H_7OClS, Formel II. *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-anisol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Zinn und Salzsäure (GAUNTLETT, SMILES, *Soc.* **127**, 2746). — Tafeln (aus Alkohol). F: 42° (G., SM.). Mit Wasserdampf flüchtig (G., SM.). — Bei der Einw. von Di-p-toluolsulfonyl-sulfid in siedendem Alkohol oder von Natriumtetrathionat in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur erhält man 5.5'-Dichlor-2.2'-dimethoxy-diphenyl-disulfid (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2890).

I. S·CH₃; ·OH; Cl — II. SH; Cl·; ·O·CH₃ — III. SO₂·CH₃; Cl·; ·O·CH₃ — IV. [O·CH₃; ·S—; Cl]₂ — V. S·CN; Cl·; ·O·CH₃

Methyl-[5-chlor-2-methoxy-phenyl]-sulfon $C_8H_9O_3ClS$, Formel III. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Chlor-1-methoxy-benzol-sulfinsäure-(2) bei der Einw. von Dimethylsulfat (GAUNTLETT, SMILES, *Soc.* **127**, 2746). — Tafeln (aus Wasser). F: 94°.

5.5'-Dichlor-2.2'-dimethoxy-diphenyldisulfid, 4-Chlor-anisol-2-disulfid $C_{14}H_{12}O_2Cl_2S_2$, Formel IV. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Chlor-2-thio-guajacols beim Behandeln mit Di-p-toluolsulfonyl-sulfid in Alkohol auf dem Wasserbad oder mit Natriumtetrathionat in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2890). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105° (GAUNTLETT, SM., *Soc.* **127**, 2746).

5.5'-Dichlor-2.2'-dimethoxy-diphenyl-disulfoxyd $C_{14}H_{12}O_4Cl_2S_2 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Cl\cdot SO-]_2$. Vgl. 4-Chlor-anisol-thiosulfonsäure-(2)-S-[5-chlor-2-methoxy-phenylester], Syst. Nr. 1551.

6-Chlor-2-methoxy-1-rhodan-benzol, 6-Chlor-2-methoxy-phenylrhodanid, 3-Chlor-2-rhodan-anisol C_8H_6ONClS, Formel V. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 3-Chlor-2-amino-anisol mit Kupfer(I)-rhodanid (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1928**, 192). — Nadeln. F: 43°. Flüchtig mit Wasserdampf.

4.6(?)-Dibrom-2-methoxy-1-methylmercapto-benzol, 4.6(?)-Dibrom-1-thio-brenzcatechin-dimethyläther, S-Methyl-3.5(?)-dibrom-2-thio-guajacol $C_8H_8OBr_2S$, Formel VI. *B.* Durch Bromierung von S-Methyl-2-thio-guajacol (HOLMES, INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1690). — Nadeln. F: 88—90°.

Methyl-[3-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfon $C_8H_9O_5NS$, Formel VII. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Methyl-[2-methoxy-phenyl]-sulfon bei 0°, neben Methyl-[5-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfon (HOLMES, INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1688, 1690). — Gelbliche Tafeln (aus Methanol). F: 109°.

VI. S·CH₃; Br·; ·O·CH₃ (?); Br — VII. SO₂·CH₃; ·O·CH₃; ·NO₂ — VIII. SH; ·O·CH₃; NO₂ — IX. S·CH₃; ·O·CH₃; NO₂ — X. SO·CH₃; ·O·CH₃; NO₂

4-Nitro-2-methoxy-1-mercapto-benzol, 4-Nitro-1-thio-brenzcatechin-2-methyläther, 4-Nitro-2-methoxy-thiophenol, 5-Nitro-2-thio-guajacol $C_7H_7O_3NS$, Formel VIII. *B.* Beim Behandeln von 6-Chlor-3-nitro-anisol mit wäßrig-alkoholischer Natriumsulfid-Lösung anfangs bei Zimmertemperatur, zuletzt auf dem Wasserbad (HOLMES, INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1689). — Orangegelbe Prismen (aus Äther). F: 80—81°. Löst sich in Alkalilaugen mit hellroter Farbe.

4-Nitro-2-methoxy-1-methylmercapto-benzol, 4-Nitro-1-thio-brenzcatechin-dimethyläther, S-Methyl-5-nitro-2-thio-guajacol $C_8H_9O_3NS$, Formel IX. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-2-methoxy-thiophenol mit Dimethylsulfat in 5%iger wäßriger Natronlauge (HOLMES, INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1689). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus

Methanol). F: ca. 95°. — Liefert beim Behandeln mit der gleichen Menge rauchender Salpetersäure bei 0° Methyl-[4-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfoxyd.

Methyl-[4-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfoxyd $C_8H_9O_4NS$, Formel X auf S. 798. *B.* Bei der Einw. der gleichen Menge rauchender Salpetersäure auf 4-Nitro-1-thio-brenzcatechin-dimethyläther bei 0° (Holmes, Ingold, Ingold, *Soc.* **1926**, 1689). — Prismen (aus Methanol). F: 129—130°. — Gibt beim Kochen mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure Methyl-[4-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfon.

Methyl-[4-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfon $C_8H_9O_5NS$, Formel XI. *B.* Beim Kochen von Methyl-[4-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfoxyd mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure (Holmes, Ingold, Ingold, *Soc.* **1926**, 1689). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 5-Nitro-anisol-sulfinsäure-(2) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (H., I., I.). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 163°.

Methyl-[5-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfoxyd $C_8H_9O_4NS$, Formel XII. *B.* Aus Methyl-[2-methoxy-phenyl]-sulfoxyd beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure bei 0° (Holmes, Ingold, Ingold, *Soc.* **1926**, 1687; Pollard, Robinson, *Soc.* **1926**, 3091; I., I., *Soc.* **1926**, 3093). Bei der Einw. von überschüssiger rauchender Salpetersäure auf S-Methyl-2-thio-guajacol bei —10° (H., I., I.; P., R.). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 144° bis 145°. (H, I., I.; P., R.). — Wird durch siedende verdünnte Natronlauge leicht hydrolysiert (P., R.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser (P., R.) oder mit Kaliumdichromat in siedender verdünnter Schwefelsäure (I., I.) Methyl-[5-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfon.

XI. $SO_2\cdot CH_3$; $O\cdot CH_3$; NO_2

XII. $SO\cdot CH_3$; $O\cdot CH_3$; O_2N

XIII. $SO_2\cdot CH_3$; OH; O_2N

XIV. $SO_2\cdot CH_3$; $O\cdot CH_3$; O_2N

XV. $SO_2\cdot CH_3$; OH; O_2N; NO_2

Methyl-[5-nitro-2-oxy-phenyl]-sulfon $C_7H_7O_5NS$, Formel XIII. *B.* Durch Hydrolyse von Methyl-[5-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfon mit siedender verdünnter Natronlauge (Pollard, Robinson, *Soc.* **1926**, 3092). — Durchscheinende Nadeln (aus Wasser), die in Berührung mit dem Lösungsmittel in opake Prismen übergehen. F: 167°. Leicht löslich in wäßr. Sodalösung mit citronengelber Farbe. — Bei der Einw. von Bromwasser entstehen Nadeln vom Schmelzpunkt 173° (vielleicht Methyl-[3-brom-5-nitro-2-oxy-phenyl]-sulfon). Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,42) Methyl-[3.5-dinitro-2-oxy-phenyl]-sulfon.

Methyl-[5-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfon $C_8H_9O_5NS$, Formel XIV. *B.* Neben Methyl-[3-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfon beim Behandeln von Methyl-[2-methoxy-phenyl]-sulfon mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° (Holmes, Ingold, Ingold, *Soc.* **1926**, 1688). Aus 4-Nitro-anisol-sulfinsäure-(2) bei der Einw. von Dimethylsulfat und verd. Kalilauge (H., I., I.). Bei der Oxydation von Methyl-[5-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfoxyd mit Kaliumpermanganat in Wasser (Pollard, Robinson, *Soc.* **1926**, 3092) oder mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure (I., I., *Soc.* **1926**, 3093). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol), Blättchen (aus Alkohol). F: 149° (H., I., I.), 149—150° (P., R.).

Methyl-[3.5-dinitro-2-oxy-phenyl]-sulfon $C_7H_6O_7N_2S$, Formel XV. *B.* Beim Kochen von Methyl-[5-nitro-2-oxy-phenyl]-sulfon mit Salpetersäure (D: 1,42) (Pollard, Robinson, *Soc.* **1926**, 3092). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 166°. — Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Kaliumcyanid-Lösung eine braunrote Färbung. — Färbt Seide gelb.

1.2-Dimercapto-benzol, o-Phenylendimercaptan, Dithiobrenzcatechin, o-Benzdithiol $C_6H_6S_2 = C_6H_4(SH)_2$ (E I 397). *B.* Zur Bildung durch Reduktion von Benzoldisulfonsäure-(1.2)-dichlorid vgl. Guha, Chakladar, *J. indian chem. Soc.* **2**, 328; *C.* **1926** I, 2699; Hurtley, Smiles, *Soc.* **1926**, 1826. Beim Kochen von 4-Brom-dithiobrenzcatechin mit Zinkstaub in verd. Kalilauge (G., Ch.). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Natriumthiophenolat mit Schwefel auf 170—180° und Reduzieren des Reaktionsprodukts mit Zinn und Salzsäure (G., Ch.). — E: 28—29°; Kp: 238—239° (G., Ch.).

Liefert beim Behandeln mit alkoh. Jod-Lösung eine Verbindung $(C_6H_4S_2)_x$ (?) (vgl. E I 397) (F: 185—190°; unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln) (Guha, Chakladar, *J. indian chem. Soc.* **2**, 328; *C.* **1926** I, 2699). Dithiobrenzcatechin ist in hohem Maße zu unter Ringschluß verlaufenden Kondensationsreaktionen befähigt. So entsteht z. B. beim Erhitzen mit Tetrachloräthylen und Natriumäthylat-Lösung auf 110—120° die

Verbindung der Formel I (Syst. Nr. 3008) (HURTLEY, SMILES, *Soc.* **1926**, 2270), bei der Einw. von Benzaldehyd in alkoh. Salzsäure bei 20° Dithiobrenzcatechin-benzylidenäther (Formel II; Syst. Nr. 2676) (HURTLEY, SMILES, *Soc.* **1926**, 1827), bei der Einw. von Diacetyl in alkoh. Salzsäure Dithiobrenzcatechin-[α-acetyl-äthylidenäther] (H., SM., *Soc.* **1926**, 2267), beim

I. $C_6H_4<^S_S>C:C<^S_S>C_6H_5$
II. $C_6H_4<^S_S>CH\cdot C_6H_5$
III. OC—C$<^S_S>C_6H_5$
IV. C$<^S_S>C_6H_4$; C—CO ; CH=CH

Kochen mit Acenaphthenchinon in Alkohol die Verbindung der Formel III (GUHA, CH.). Bei der Umsetzung mit 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) in Gegenwart von Chlorwasserstoff in Äther bildet sich die Verbindung der Formel IV (Syst. Nr. 2749) (H., SM., *Soc.* **1927**, 537). Dithiobrenzcatechin gibt mit Orthoameisensäuretriäthylester und Chlorwasserstoff in Alkohol „1.3-Benzdithiyliumchlorid" (Formel V; Syst. Nr. 2695). Liefert mit Oxalylchlorid je nach den Bedingungen Dithiobrenzcatechinoxalat (Formel VI; Syst. Nr. 2763), die Verbindung

V. $C_6H_4<^{S}_{SCl}>CH$
VI. $C_6H_4<^{S\cdot CO}_{S\cdot CO}$
VII. $C_6H_4<^S_S>C(OH)\cdot C(OH)<^S_S>C_6H_4$
VIII. $C_6H_4<^{S\cdot C<^S_S>C_6H_4}_{S\cdot CO}$
IX. $C_6H_4<^S_S>CO$

der Formel VII (Syst. Nr. 3009) oder die Verbindung der Formel VIII (Syst. Nr. 3011), die auch beim Erwärmen mit Dithiobrenzcatechinoxalat erhalten wird (HURTLEY, SMILES, *Soc.* **1926**, 2268, 2269). Bei der Umsetzung mit Phosgen in Toluol bei Gegenwart von überschüssiger Alkalilauge entsteht Dithiobrenzcatechincarbonat (Formel IX; Syst. Nr. 2792); analog verläuft die Reaktion mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff in siedender verdünnter Natronlauge (H., SM., *Soc.* **1926**, 1826).

1.2-Bis-methylsulfon-benzol, o-Phenylen-bis-methylsulfon $C_8H_{10}O_4S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Benzol-disulfinsäure-(1.2) beim Erwärmen mit Methyljodid (HURTLEY, SMILES, *Soc.* **1926**, 1825). — Prismen. F: 225°.

[2-Methylmercapto-phenylmercapto]-essigsäure, S-[2-Methylmercapto-phenyl]-thioglykolsäure $C_9H_{10}O_2S_2 = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Diazotieren von 2-Amino-thioanisol, Umsetzen mit äthylxanthogensaurem Kalium in Gegenwart von Natriumacetat, Verseifen mit alkoh. Kalilauge und Kochen des entstandenen Dithiobrenzcatechin-monomethyläthers mit chloressigsaurem Natrium in Wasser (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 304). — Nadeln (aus Wasser oder Benzin + Benzol). F: 120°. Löslich in kaltem Alkohol, Chloroform und Essigester, ziemlich leicht löslich in heißem Benzin und Benzol, schwerer in Wasser. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,81\times 10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (B.).

4-Brom-1.2-dimercapto-benzol, 4-Brom-dithiobrenzcatechin $C_6H_5BrS_2$, s. nebenstehende Formel. *B:* Bei der Reduktion von 4.4'-Dibrom-diphenyl-disulfid-disulfonsäure-(2.2')-dichlorid oder von 4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.2)-dichlorid mit Zinn und konz. Salzsäure (GUHA, CHAKLADAR, *J. indian chem. Soc.* **2**, 325, 327; *C.* **1926** I, 2699). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 43—44°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Jod-Lösung eine Verbindung $(C_6H_3BrS_2)_x$ (F: 154°; unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in verd. Kalilauge Dithiobrenzcatechin. Kondensiert sich mit siedendem Thionylchlorid unter Bildung von 4-Brom-dithiobrenzcatechin-sulfit (Formel X; Syst. Nr. 2952). Beim Kochen des Dikaliumsalzes mit Acetylentetrabromid in Toluol erhält man die Verbindung der Formel XI (Syst. Nr. 3008). Bei der Umsetzung mit

SH, SH, Br (Formel)

X. Br·$C_6H_3<^S_S>SO$
XI. $C_6H_3Br<^{S-CH-S}_{S-CH-S}>C_6H_3Br$
XII. CO ; C$<^S_S>C_6H_3Br$
XIII. C$<^S_S>C_6H_3Br$; C$<^S_S>C_6H_3Br$
XIV. $C_6H_3Br<^{S\cdot CH_2}_{S\cdot CO}$

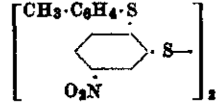
Phenanthrenchinon entsteht je nach den Bedingungen die Verbindung der Formel XII (Syst. Nr. 2751) oder die Verbindung der Formel XIII (Syst. Nr. 3008). Die Umsetzung mit Chloressigsäure führt je nach den Bedingungen zu 4-Brom-dithiobrenzcatechin-S.S-diessigsäure oder zu [4-Brom-dithiobrenzcatechin-S-essigsäure]-thiolacton (Formel XIV; Syst. Nr. 2742).

Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 125—136° erhält man eine Verbindung $C_{14}H_7O_2S_2Br$ (Nadeln aus Wasser; unlöslich in kalten Alkalilaugen; wird durch siedenden Eisessig hydrolysiert).

Diäthyläther, 4-Brom-1.2-bis-äthylmercapto-benzol $C_{10}H_{13}S_2Br = C_6H_3Br(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen des Dikaliumsalzes des 4-Brom-dithiobrenzcatechins mit Äthylbromid in 50%igem Alkohol oder mit Chlorameisensäureäthylester in Benzol (GUHA, CHAKLADAR, *J. indian chem. Soc.* **2**, 331; *C.* **1926** I, 2700). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 54°.

S.S'-[4-Brom-phenylen-(1.2)]-bis-thioglykolsäure, 4-Brom-dithiobrenzcatechin-S.S-diessigsäure $C_{10}H_9O_4S_2Br = C_6H_3Br(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen des Dikaliumsalzes des 4-Brom-dithiobrenzcatechins mit chloressigsaurem Kalium in wäßr. Lösung und nachfolgenden Ansäuern (GUHA, CHAKLADAR, *J. indian chem. Soc.* **2**, 332; *C.* **1926** I, 2700). — Tafeln (aus Wasser). F: 170°.

5.5'-Dinitro-2.2'-bis-p-tolylmercapto-diphenyldisulfid $C_{26}H_{20}O_4N_2S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-4'-methyl-diphenylsulfid-sulfinsäure-(2) mit Bromwasserstoff-Eisessig unter Zusatz von $NaHSO_3$-Lösung (FRIES, KOCH, STUKENBROCK, *A.* **468**, 192). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 154°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und Aceton, schwer in Benzin und Benzol.



Derivate von Selen- und Tellur-Analogen des Brenzcatechins.

2-Methoxy-1-cyanselen-benzol, 2-Methoxy-phenylselencyanid $C_8H_7ONSe = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem o-Anisidin mit Kaliumselenocyanat in essigsaurer Lösung (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 338). — Gelbbraunes Öl. Kp_{20}: 185—190°.

2-Methoxy-phenylselenessigsäure, Se-[2-Methoxy-phenyl]-selenoglykolsäure, Carboxymethyl-[2-methoxy-phenyl]-selenid $C_9H_{10}O_3Se = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von 2-Methoxy-phenylselencyanid mit alkoh. Natronlauge und Kochen des Reaktionsgemisches mit chloressigsaurem Natrium in Wasser (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 340). — Nadeln (aus Wasser). F: 86—87° (B., R., *J. pr.* [2] **123**, 340). Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,4\times10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit berechnet) (B., R., *B.* **62**, 2694).

Diphenyl-[2-methoxy-phenyl]-telluroniumhydroxyd, 2-Methoxy-triphenyl-telluroniumhydroxyd $C_{19}H_{18}O_2Te = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot Te(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von Diphenyltellurdichlorid mit 2-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Toluol, Lösen des Reaktionsprodukts in Wasser und Umsetzen mit Kaliumjodid (LEDERER, *B.* **53**, 1435, 1442). — Bromid $C_{19}H_{17}OTe\cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 220—221°. — Jodid $C_{19}H_{17}OTe\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 230—231°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr leicht in Chloroform beim gelinden Erwärmen. — $C_{19}H_{17}OTe\cdot I + HgI_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 218—219°. — Pikrat $C_{19}H_{17}OTe\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 165—166°.

2.2'-Dimethoxy-diphenyltellurid, Di-o-anisyltellurid $C_{14}H_{14}O_2Te = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2Te$. *B.* Beim Behandeln von 2-Methoxy-phenylmagnesiumbromid mit Tellurdibromid in Äther; Reinigung über 2.2'-Dimethoxy-diphenyltellurdibromid (s. u.) (LEDERER, *B.* **53**, 713). — Krystalle (aus Alkohol). F: 73—74°. Kp_{20}: 248—251°. — Beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Äther erhält man 2.2'-Dimethoxy-diphenyltellurdichlorid (s. u.). — $C_{14}H_{14}O_2Te + HgCl_2$. Krystalle. F: 156—157° (Zers.). — $C_{14}H_{14}O_2Te + HgBr_2$. Sintert bei 70° und ist bei ca. 84° geschmolzen. — $C_{14}H_{14}O_2Te + HgI_2$. F: 80—81°.

2.2'-Dimethoxy-diphenyltelluroxyd, Di-o-anisyltelluroniumoxyd $C_{14}H_{14}O_3Te = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2TeO$. *B.* Beim Erwärmen von 2.2'-Dimethoxy-diphenyltellurdibromid mit wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbad (LEDERER, *B.* **53**, 715). — Nadeln (aus Methanol + Xylol). F: 205—206°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Methanol und Alkohol, sehr schwer in Xylol, fast unlöslich in Benzol, Toluol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.

2.2'-Dimethoxy-diphenyltellurdichlorid $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2TeCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine äther. Lösung von 2.2'-Dimethoxy-diphenyltellurid (LEDERER, *B.* **53**, 714). Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 184—185°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Methanol und Alkohol, fast unlöslich in Benzin. — 2.2'-Dimethoxy-diphenyltellurdibromid $C_{14}H_{14}O_2Br_2Te = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2TeBr_2$. *B.* Aus 2.2'-Dimethoxy-diphenyltellurid und Brom in Äther (LEDERER, *B.* **53**, 714). Neben anderen Produkten beim Behandeln von 2-Methoxy-phenylmagnesiumbromid mit Tellurtetrachlorid

in Äther (L., *B.* 53, 2343). Schwefelgelbe Krystalle oder Tafeln (aus Benzin + Benzol). F: 195—196° (L., *B.* 53, 714). Sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in warmem Xylol, sehr schwer in Methanol, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Benzin (L., *B.* 53, 714). Wird durch Methylmagnesiumjodid in Äther zu 2.2'-Dimethoxy-diphenyltellurid reduziert (L., *B.* 53, 713). — 2.2'-Dimethoxy-diphenyltellurdijodid $C_{14}H_{14}O_2I_2Te = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2TeI_2$. *B.* Beim Behandeln von 2.2'-Dimethoxy-diphenyltellurid mit Jod in Äther (LEDERER, *B.* 53, 715). Jodfarbene Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 199—200°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol und Toluol, heißem Xylol und heißem Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Alkohol, sehr schwer in Methanol, fast unlöslich in Benzin.

Methyl-bis-[2-methoxy-phenyl]-telluroniumhydroxyd $C_{15}H_{18}O_3Te = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2Te(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{17}O_2Te\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf 2.2'-Dimethoxy-diphenyltellurid (LEDERER, *B.* 53, 716). Krystalle. F: 124—125°. Sehr leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

Diphenyl-[2-äthoxy-phenyl]-telluroniumhydroxyd, 2-Äthoxy-triphenyltelluroniumhydroxyd $C_{20}H_{20}O_2Te = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot Te(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Analog Diphenyl-[2-methoxy-phenyl]-telluroniumhydroxyd (S. 801). — Bromid $C_{20}H_{19}OTe\cdot Br$. Krystalline Pulver (aus Wasser). F: 178—179° (LEDERER, *B.* 53, 1444). — Jodid $C_{20}H_{19}OTe\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Erweicht bei 225°, schmilzt unter Zersetzung bei 247—248°. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. — $C_{20}H_{19}OTe\cdot I + HgI_2$. Schuppen (aus Alkohol). Sintert von 174° an, schmilzt bei 183—184°. Wird beim Trocknen im Vakuum am Licht citronengelb.

2.2'.2''-Trimethoxy-triphenyltelluroniumhydroxyd, Tri-o-anisyl-telluroniumhydroxyd $C_{21}H_{22}O_4Te = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3Te\cdot OH$. *B.* Man erhält das Jodid beim Behandeln von Tellurtetrachlorid mit 2-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid in heißer wäßriger Lösung (LEDERER, *B.* 53, 2343). — Chlorid $C_{21}H_{21}O_3Te\cdot Cl + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Abgabe des Krystallwassers bei 112—116°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_{21}H_{21}O_3Te\cdot Cl + C_2H_5\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt rasch erhitzt bei 114—118° unter Abgabe des Krystallalkohols, langsam erhitzt bei 175—176°. — Bromid $C_{21}H_{21}O_3Te\cdot Br + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt rasch erhitzt bei 112°, erstarrt dann wieder und schmilzt zum zweitenmal bei 194—195° (unter geringer Zersetzung); das wasserfreie Salz schmilzt bei 202—203° (Zers.). — $C_{21}H_{21}O_3Te\cdot Br + C_2H_5\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). Gibt im Vakuum über Schwefelsäure den Krystallalkohol teilweise ab. Verhält sich beim Erhitzen ähnlich wie das Hydrat. — Jodid $C_{21}H_{21}O_3Te\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 190—192°. — $C_{21}H_{21}O_3Te\cdot I + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt rasch erhitzt bei 126—127° unter Aufschäumen. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Wasser, schwer löslich in siedendem Xylol mit schwach violetter Farbe, sehr schwer in siedendem Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Benzin und Äther. — $C_{21}H_{21}O_3Te\cdot Cl + HgCl_2$ (bei 125° getrocknet). Prismen (aus Alkohol). F: 244—245°. Unlöslich in Wasser. — $C_{21}H_{21}O_3Te\cdot Br + HgBr_2$. Pulver. Beginnt bei 186° zu sintern und ist gegen 218° geschmolzen. Unlöslich in Wasser. — $C_{21}H_{21}O_3Te\cdot I + HgI_2$. Gelblicher Niederschlag. F: 234—235°. Fast unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{21}H_{21}O_3Te\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Erweicht von 160° an, schmilzt bei 169—170°. [BAUMANN]

2. ***1.3-Dioxy-benzol, Resorcin*** $C_6H_6O_2$, s. nebenstehende Formel (H 796; E I 398).

OH · OH

Bildung und Darstellung.

B. In geringer Menge beim Behandeln von 1.3.5-Tribrom-benzol mit Kalium-Natrium-Legierung in siedendem Äther und Kochen des entstandenen, bis 365° nicht schmelzenden Produkts mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (FUCHS, METZL, *B.* 55, 743). Beim Erwärmen von 2.6-Dimethoxy-benzoesäure mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 121, 265). — Zur Darstellung durch Schmelzen des Natriumsalzes der Benzol-disulfonsäure-(1.3) mit Natriumhydroxyd vgl. PHILLIPS, GIBBS, *J. ind. Eng. Chem.* 12, 857; *C.* 1921 I, 142; S. P. SCHOTZ, Synthetic organic compounds [London 1925], S. 193; WEISS and DOWNS Inc., A. P. 1658230; *C.* 1929 II, 96.

Physikalische Eigenschaften.

Röntgenographische Untersuchungen an Resorcin wurden von BECKER, JANCKE (*Ph. Ch.* 99, 260); BRAGG (*Soc.* 121, 2773), HERZOG (*Phys. Z.* 27 [1926], 379) und HERZOG, JANCKE (*Z. Phys.* 45, 195; *C.* 1928 I, 639) ausgeführt. Krystallwachstum: POPOFF, *Fortsch. Min.*

11, 320; *C.* **1927** I, 2627. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 469, 487; *Ph. Ch.* **102**, 329.

F: 111,0° (KOLOSSOWSKI, KRAJEW, Ж. **57**, 27), 110,0° (korr.) (WINKLER, *Ar.* **1928**, 49), 110° (SENDEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32** [1923], 99; KLINGSTEDT, *Acta Akad. Abo.* **3** [1924], 65), 109,7° (ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* **48**, 1286). E: 109,5° (SENDEN). Kp_{760}: 281,4° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 110); Kp_{16}: 177° (KLINGSTEDT). Spezifische Wärme zwischen 0° und 79°: 0,3243 cal/g (PADOA, *G.* **52** II, 203); Molekularwärme von festem Resorcin zwischen —162,9° (12,7 cal) und 70,5° (37,8 cal): ANDREWS, *Am. Soc.* **48**, 1293; von festem Resorcin zwischen 25° (31,3 cal) und dem Schmelzpunkt (47,6 cal) und von flüssigem Resorcin zwischen dem Schmelzpunkt (57,5 cal) und 200°: A., L., J. Schmelzwärme: SACKUR, *Ph. Ch.* **78** [1912], 550; ANDREWS, LYNN, JOHNSTON; MORTIMER, *Am. Soc.* **45**, 635.

Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: KEPIANKA, MARCHLEWSKI, *Bl.* [4] **39**, 1370; *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 76; Abhängigkeit des Ultraviolett-Absorptionsspektrums von Resorcin in Wasser vom p_H: STENSTRÖM, REINHARD, *J. phys. Chem.* **29**, 1480. Ultraviolett-Absorption in Hexan und in Hexan + Äther: KLINGSTEDT, *C. r.* **175**, 366; *Acta Acad. Abo.* **3** [1924], 32, 38, 44, 45, 62, 78, 80, Tabelle 14. Luminescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2005. Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. — Resorcin ist piezoelektrisch (GIEBE, SCHEIBE, *Z. Phys.* **33**, 765; *C.* **1926** I, 317).

Resorcin ist löslich in flüssigem Schwefelwasserstoff (QUAM, *Am. Soc.* **47**, 105) und in flüssigem Ammoniak (BRINER, MORF, *Helv.* **11**, 935). Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 100°: MORTIMER, *Am. Soc.* **45**, 635; zwischen —6° und +85°: LOSKIT, *Ph. Ch.* **134**, 157. Löslichkeit in 100 g Benzol bei 73°: 3,22 g; bei 82°: 7,45 g; bei 95,3°: 59,9 g (CARROLL, ROLLEFSON, MATHEWS, *Am. Soc.* **47**, 1790); in 100 g Alkohol bei 20—25°: 236,0 g (PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* **43**, 1755), bei 25°: 242 g; bei 50°: 286 g; bei 80°: 374 g (C., R., MA.); in Nitrobenzol, Alkohol, Eisessig und Urethan zwischen 0° und 100°: MORTIMER. Ist in Chinolin sehr leicht löslich (P., D.). Löslichkeit in äquimolekularen Gemischen von Alkohol und Chinolin bei 20—25°: P., D. Kritische Lösungstemperatur der Gemische mit Benzol: 109,3° (ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26** [1898], 480), 109,1° (TIMMERMANS, *J. Chim. phys.* **20**, 506); mit Äthylbenzol: 151,5° (TI.). Abhängigkeit der kritischen Lösungstemperaturen vom Druck: TI.

Aufnahme von Ammoniak durch Resorcin: BRINER, AGATHON, FERRERO, *Helv.* **9**, 908; BRINER, MORF, *Helv.* **11**, 935. Lösungsvermögen von Resorcin-Wasser-Gemischen für Phenol bei 0° und 10°: ANGELESCU, *Ph. Ch.* [A] **138**, 301. Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Versl. Akad. Amsterdam* **20** [1911/12], 565. Verteilung zwischen Wasser und Gelatine: COOPER, SANDERS, *J. phys. Chem.* **31**, 20. Einfluß auf die Löslichkeit von Phenol in Wasser und von Wasser in Phenol bei 0° und 10° und

Tabelle 1. Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Eutektika		Komponente	Eutektika	
	Temperatur °	Gew.-% Resorcin		Temperatur °	Gew.-% Resorcin
1-Nitro-naphthalin [1])	ca. 49,5	ca. 10	Benzoesäure [9]) . .	86	60 [a])
Triphenylmethan [2])	87	6 [b])	Zimtsäure [10]) . . .	87	59
Benzhydrol [3]) . . .	44	27	Dimethyloxalat [7]) .	28	43
Brenzcatechin [1]) . .	ca. 66	55	Bernsteinsäure [8]) ..	100	87,5
Campher [4])	1,0	33,3 [a])	Acetanilid [11]) . . .	24	46,1
Benzophenon [5]) . .	ca. 27	27	3-Amino-phenol [12])	62	55
Cinnamylidenaceto-phenon [5])	ca. 56	ca. 32	4-Amino-phenol [13])	61	75
			Azobenzol [14]) . . .	57,2	10
3-Oxy-benzaldehyd [6])	59	51	Carbazol [15])	107,0	93

[a]) Mol.-%. — [b]) Mischungslücke bei 106° zwischen 86 und 10 Gew.-% Resorcin. — [1]) SENDEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 99—102; *C.* **1923** III, 305. — [2]) KREMANN, ODELGA, ZAWODSKY, *M.* **42**, 130, 136, 141. — [3]) KR., DRAŽIL, *M.* **45**, 347, 349, 352. — [4]) JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **13** [1919], 768. — [5]) PFEIFFER, *A.* **440**, 247, 257, 259. — [6]) KR., POGANTSCH, *M.* **44**, 164, 168. — [7]) KR., ZECHNER, DRAŽIL, *M.* **45**, 368, 371. — [8]) KR., Z., DR., *M.* **45**, 357, 358, 361. — [9]) PUSCHIN, WILOWITSCH, *B.* **58**, 2867. — [10]) KR., Z., DR., *M.* **45**, 362, 365. — [11]) ANGELETTI, *Giorn. Farm. Chim.* **77**, 99; *C.* **1928** I, 2845. — [12]) KR., LUPFER, ZAWODSKY, *M.* **41**, 518, 522. — [13]) KR., L., Z., *M.* **41**, 538, 542. — [14]) KR., ZECHNER, WEBER, *M.* **45**, 306, 308. — [15]) KR., SLOVAK, *M.* **41**, 25, 30, 33.

auf die kritischen Lösungstemperaturen von Phenol-Wasser-Gemischen: LEONE, ANGELESCU, *G.* **52** II, 63. — Koagulierende Wirkung auf Proteine: CIKÁNEK, HAVLÍK, KUBÁNEK, *Bio. Z.* **145**, 100; REINER, PLUHÁŘ, HÁNYŠ, *Bio. Z.* **171**, 157, 167; CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 724. Dehydratisierende Wirkung von Resorcin auf Gelatinesole: DE JONG, *R.* **43**, 54; **46**, 494, 500. Einfluß auf die Steifheit von Gallerten: MICHAUD, *C. r.* **175**, 1198.

Kryoskopisches Verhalten in Wasser: BOURION, TUTTLE, *C. r.* **186**, 1124; *J. Chim. phys.* **25**, 486; in wäßr. Natrium- und Kaliumchlorid-Lösungen: B., T., *J. Chim. phys.* **26**, 292; vgl. a. *C. r.* **188**, 1110, 1496; in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. Thermische Analyse Resorcin enthaltender binärer Systeme, in denen Eutektika festgestellt wurden, s. in der Tabelle 1 auf S. 803. Die Bildung äquimolekularer Additionsverbindungen wurde durch thermische Analyse der Systeme mit Acetophenon (KREMANN, MARKTL, *M.* **41**, 54), mit Zimtaldehyd (KR., ZECHNER, *M.* **46**, 178, 181, 184), mit Dibenzylidenaceton (PFEIFFER, *A.* **440**, 248, 260), mit Harnstoff (s. S. 812) (PUSCHIN, KÖNIG, *M.* **49**, 78), mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (PFEIFFER, *A.* **440**, 281, 288) und mit Succinimid (KR., DIETRICH, *M.* **44**, 152, 157) nachgewiesen. Durch thermische Analyse wurde ferner die Bildung einer additionellen Verbindung von Resorcin mit $^1/_2$ Mol Dianisylidenaceton (PFEIFFER, *A.* **440**, 249, 263) und mit 2 Mol Acridin (KR., SLOVAK, *M.* **41**, 16, 19) festgestellt. Thermische Analyse des binären Systems mit Arsentribromid: PUSCHIN, LÖWY, *Z. anorg. Ch.* **150**, 170; mit Diphenylmethan (Mischungslücke im flüssigen Zustand bei 102° zwischen 73 und 16 Gew.-% Resorcin): KREMANN, FRITSCH, *M.* **41**, 638, 645; mit Fenchon: KR., DIETRICH, *M.* **44**, 176, 179; mit Diäthyloxalat: KR., ZECHNER, DRÁŽIL, *M.* **45**, 376, 377; mit p-Phenylendiamin: GARRE, *Z. anorg. Ch.* **164**, 85. Thermische Analyse der ternären Systeme mit Nitrobenzol und Chinon: KR., Mitarb., *M.* **43**, 286; mit 1-Nitro-naphthalin und Brenzcatechin und mit Brenzcatechin und Hydrochinon: SENDEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 282, 283; *C.* **1923** III, 1467.

Tabelle 2. Resorcin enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Resorcin	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Resorcin
Tridecan [3])	233,25	12	Diphenyl [3]) . . .	252,15	21
1-Chlor-naphthalin [3])	255,8	26	Acenaphthen [3]) . .	266,2	41
1-Brom-naphthalin [3])	266,3	45	Diphenylmethan [1])	258,95	26
1-Methyl-naphthalin [2])	243,1	14,5	Dibenzyl [2])	269,7	47
			Diphenyläther [3]) .	256,0	—

[1]) LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 15. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 119. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 110, 112.

Siedepunkte von Lösungen in Wasser: ROUYER, *C. r.* **180**, 1935; in wäßr. Natrium-, Kalium-, Lithium- und Calciumchlorid-Lösung: BOURION, ROUYER, *C. r.* **184**, 941, 1064; **186**, 82; **188**, 626; **189**, 1081; *J. Chim. phys.* **24**, 437; **25**, 236. Resorcin enthaltende binäre Azeotrope s. in Tabelle 2. Dampfdruck der binären Gemische mit Alkohol und Äther bei 17° und mit Aceton bei 17° und 20°: WEISSENBERGER, HENKE, BREGMANN, *M.* **46**, 472. Einfluß auf die Zusammensetzung des Dampfes über Alkohol-Benzol-Gemischen: CARROLL, ROLLEFSON, MATHEWS, *Am. Soc.* **47**, 1787. Temperatur-Dichte- und Temperatur-Druck-Diagramm von Lösungen in Äther im kritischen Gebiet: SCHRÖER, *Ph. Ch.* [A] **142**, 373, 380, 382.

Dichte wäßr. Lösungen bei 18° s. Tabelle 3; bei 20°: HARKINS, GRAFTON, *Am. Soc.* **47**, 1330; bei 25°: SWEARINGEN, *J. phys. Chem.* **32**, 786, 788. Volumenänderung beim Auf-

Tabelle 3. Dichte wäßriger Lösungen bei 18°.

Gew.-%	D_4^{18}	D_{18}^{18}	Gew.-%	D_4^{18}	D_{18}^{18}
0,4593	0,999542	1,000921	18,5514	1,037741	1,039172
0,9360	1,000491	1,001871	21,3413	1,043980	1,045420
1,8046	1,002289	1,003672	24,8727	1,052046	1,053497
2,8097	1,004356	1,005741	30,2889	1,064172	1,065640
4,0062	1,006841	1,008230	34,3985	1,073524	1,075005
6,9763	1,012826	1,014223	47,2731	1,105117	1,106642
10,3495	1,019983	1,021390	52,7114	1,118743	1,120287
14,6678	1,028950	1,030360			

(VARGA, Dissert. [Budapest 1911], S. 19.)

lösen von Resorcin in Wasser bei 15—16°: KUROTSCHKIN, Ж. 61, 1222, 1224; C. 1930 I, 479. Spezifisches Volumen von binären Gemischen mit Äthylacetat bei 30°: COHEN, DE MEESTER, MOESVELD, Ph. Ch. 108, 112.

Viscosität wäßr. Lösungen bei 25°: SWEARINGEN, J. phys. Chem. 32, 787, 788; von konz. Lösungen in Alkohol bei verschiedenen Temperaturen: TAIMNI, J. phys. Chem. 33, 56, 62; von binären Gemischen mit Äthylalkohol, Diäthyläther und Aceton bei 17°: WEISSENBERGER, HENKE, BREGMANN, M. 46, 475. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 20°: HARKINS, GRAFTON, Am. Soc. 47, 1330; bei 25°: SWEARINGEN, J. phys. Chem. 32, 789, 791. Änderung der Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung bei 20° mit der Zeit: BIGELOW, WASHBURN, J. phys. Chem. 32, 330. Oberflächenspannung einer Lösung in Benzol bei 25°: SWEARINGEN, J. phys. Chem. 32, 1349; von binären Gemischen mit Äthylalkohol, Diäthyläther und Aceton bei 17°: WEISSENBERGER, HENKE, BREGMANN, M. 46, 475. Ausbreitung auf Wasser: HARKINS, GRAFTON; RAMDAS, Indian J. Phys. 1, 21; C. 1926 II, 1935. Bewegung auf Wasser: ZAHN, R. 45, 790; KARCZAG, ROBOZ, Bio. Z. 162, 23. Kontaktwinkel mit Wasser und Luft: NIETZ, J. phys. Chem. 32, 261. Adhäsion an Stahl: MCBAIN, LEE, J. phys. Chem. 32, 1181. Adsorption von Resorcin an der Oberfläche wäßr. Resorcin-Lösungen: MCBAIN, DU BOIS, Am. Soc. 51, 3547. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Kohle: SCHILOW, NEKRASSOW, Ph. Ch. 130, 68; Ж. 60, 107; KOLTHOFF, VAN DER GOOT, R. 48, 269, 275, 281.

Wärmetönung beim Auflösen in Wasser: KOLOSSOWSKI, KRAJEW, J. Chim. phys. 22, 95; Ж. 57, 29; beim Auflösen in Wasser, Benzol und Alkohol: GEHLHOFF, Ph. Ch. 98, 254; beim Verdünnen wäßr. Lösungen: PRATT, J. Franklin Inst. 185, 690, 693; C. 1920 III, 28.

Brechungsindices verdünnter wäßriger Lösungen bei 25°: SWEARINGEN, J. phys. Chem. 32, 789, 790. Gemische von Borsäure und wenig Resorcin zeigen nach Ultraviolettbestrahlung grünlichblaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, B. 56, 658).

Elektrische Leitfähigkeit von Resorcin in Alkohol bei steigendem Zusatz von Ammoniak, Äthylamin, Diäthylamin, Trimethylamin, Äthylendiamin, Benzylamin und o-, m- und p-Phenylendiamin bei 25°: HÖLZL, M. 50, 300. Elektrolytische Dissoziationskonstanten in Wasser bei 18°: $k_1 = 3{,}7$—$4{,}0 \times 10^{-10}$ (potentiometrisch ermittelt) (MIZUTANI, Ph. Ch. 118, 326, 330; Landolt-Börnst. E I 656); bei 20°: $k_1 = 1{,}55 \times 10^{-10}$ (potentiometrisch ermittelt) (ZUMSTEIN bei KUHN, WASSERMANN, Helv. 11, 19; Landolt-Börnst. E II 1091); $k_1 = 3{,}0 \times 10^{-10}$; $k_2 = 8{,}7 \times 10^{-11}$ (colorimetrisch ermittelt) (KOLTHOFF, R. 39, 674); elektrolytische Dissoziationskonstante k_2 in Wasser bei 20°, in 90%igem Methanol und in 95%igem Alkohol bei 18°: MIZUTANI. Konduktometrische Titration mit 1,035 n-Natronlauge und mit 0,274 n-Barytlauge: KOLTHOFF, Z. anorg. Ch. 112, 192. Potentiometrische Titration mit 0,1 n-Natriumäthylat-Lösung: TREADWELL, SCHWARZENBACH, Helv. 11, 393. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen wäßr. Resorcin-Lösungen und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULVARSKAYA, Ph. Ch. 123, 330. Scheinbare Oxydationspotentiale in verschiedenen Pufferlösungen bei 23°: CONANT, PRATT, Am. Soc. 48, 3229.

Resorcin hemmt die Autoxydation von Aldehyden wie Acetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Zimtaldehyd und Furfurol (MOUREU, DUFRAISSE, C. r. 174, 259; 175, 128), von α-Furyläthylen (M., D., JOHNSON, Bl. [4] 43, 588) und von Dimethylbutadien-Kautschuk (BASF, D.R.P. 330741; C. 1921 II, 506; Frdl. 13, 640) und fördert die Autoxydation von fetten Ölen (DE'CONNO, GOFFREDI, DRAGONI, Ann. Chim. applic. 15, 483; C. 1926 I, 2059).

Chemisches Verhalten.

Thermische Zersetzung. Resorcin zersetzt sich beim Leiten durch ein mit Glasringen gefülltes Quarzrohr bei 650° unter Bildung von Butadien, Äthylen, Methan, Kohlenoxyd und durch pyrogene Kondensation von Acetylen entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffen (HAGEMANN, Z. ang. Ch. 42, 359; vgl. RUHEMANN, Braunk. 28, 750; Erdöl Teer 5, 455; C. 1929 II, 3264). Liefert bei der trocknen Destillation in Gegenwart von Aluminium im Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Strom bei 500—540° als Hauptprodukt Benzol (RAY, DUTT, J. indian chem. Soc. 5, 105; C. 1928 I, 2370). Beim Überleiten von Resorcindampf über blaues Wolframoxyd bei 500—550° erhält man Benzol, Phenol, Diphenylenoxyd, 4(?)-Oxy-diphenylenoxyd und 4.5(?)-Dioxy-diphenylenoxyd (KUBOTA, FUJIMURA, AKASHI, Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res. 2, 188; C. 1925 II, 469; vgl. TSUZUKI, Bl. chem. Soc. Japan 2, 79; C. 1927 I, 2651; 1928 I, 63).

Oxydation und Reduktion. Über Abspaltung von Wasserstoff aus Resorcin beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd + Kaliumhydroxyd bei 420—490° vgl. FRY, SCHULZE, Am. Soc. 48, 960 Anm. 14. Über die Oxydation von Resorcin zu Huminsäuren durch Kaliumpersulfat in alkal. Lösung vgl. ELLER, A. 431, 157. Resorcin gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung Cyansäure (FOSSE, LAUDE, C. r. 172, 686); in Gegenwart von Silbersalzen bilden sich geringe Mengen Blausäure (F., HIEULLE, C. r. 174, 41).

Liefert bei 3-tägiger Einw. von Chlordioxyd in Wasser im Dunkeln in Gegenwart von Vanadiumchlorid Oxalsäure, Maleinsäure und geringe Mengen einer chlorhaltigen krystallinen Verbindung vom Schmelzpunkt 99° (SCHMIDT, HAAG, SPERLING, *B.* **58**, 1400). Wird durch Brom und konz. Salpetersäure zu einem Gemisch von Bromnitromethanen oxydiert (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **45**, 480). Geschwindigkeit der Oxydation durch Kaliumferricyanid, Kaliummolybdäncyanid oder Kaliumwolframcyanid bei verschiedenem p_H bei 23°: CONANT, PRATT, *Am. Soc.* **48**, 3229. Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung: WILLIAMS, LASSELLE, REED, *Ind. Eng. Chem.* **17** [1925], 852.

Resorcin gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Wasser bei 95—105° oder in Alkohol bei 120—130° ein Gemisch von cis- und trans-Cyclohexandiol-(1.3) (Resorcit) SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **173**, 1367).

Einwirkung von Halogenen. Das bei der Einw. von 1 Mol Sulfurylchlorid auf Resorcin in absol. Äther entstehende Monochlorderivat (REINHARD, *J. pr.* [2] **17**, 328) ist als 4-Chlor-resorcin erkannt worden (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 60; vgl. KOLTHOFF, LAUER, SUNDE, *Am. Soc.* **51**, 3274); das durch Einw. von 2 Mol Sulfurylchlorid erhaltene x.x-Dichlor-resorcin (REINHARD, *J. pr.* [2] **17**, 336) ist ein Gemisch von 4.6-Dichlor-resorcin und wenig 4-Chlor-resorcin gewesen (WEISS, KRATZ, *M.* **51**, 390; vgl. METTLER, *B.* **45** [1912], 802). Resorcin wird durch Pyridin-hydrobromid-dibromid in Eisessig zu 4.6-Dibrom-resorcin bromiert (ROSENMUND, KUHNHENN, *B.* **56**, 1267). Beim Behandeln mit Brom in Sodalösung entsteht nur wenig 4.6-Dibrom-resorcin (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 158; *C.* **1928** II, 767). Durch Kaliumbromid + Kaliumbromat in schwefelsaurer Lösung wird Resorcin leicht tribromiert (FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* **46**, 2502; SONN, WINZER, *B.* **61**, 2303; ROSIN, JUST *Z. ang. Ch.* **42**, 967). Geschwindigkeit der Einführung von 1—3 Atomen Brom: F., H. JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2228; F., *Am. Soc.* **48**, 1634. Resorcin liefert mit Jodmonochlorid in 20%iger Salzsäure oder mit Jod in Äther bei Gegenwart von Bleioxyd 4.6-Dijod-resorcin (NICOLET, SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 1798). Bei der Einw. von Kaliumjodid-Lösung und Alkalisalzen des p-Toluolsulfonsäure-chloramids oder -bromamids entsteht 2.4.6-Trijod-resorcin (ROBERTS, *Soc.* **123**, 2709).

Einwirkung weiterer anorganischer Reagenzien. Resorcin gibt mit Isoamylnitrit in Natriummethylat-Lösung je nach den Bedingungen 4-Nitroso-resorcin (Syst. Nr. 771) oder 2.4-Dinitroso-resorcin (Syst. Nr. 716) (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 68). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak in Gegenwart von Aluminiumoxyd im Stickstoffstrom auf 420° m-Phenylendiamin und wenig 3-Amino-phenol (BRINER, FERRERO, PAILLARD, *Helv.* **9**, 957). Beim Erhitzen von Resorcin mit 3 Mol Hydrazin im Rohr auf 180° entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{12}O_2N_2$ (dunkelrotbraune Flocken; schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Eisessig) (E. MÜLLER, KRAEMER-WILLENBERG, *B.* **57**, 581).

Bei der Einw. von Natronlauge und Schwefel auf Resorcin nach EWER & PICK (D.R.P. 41514; *Frdl.* **1**, 581) können unter nicht näher angegebenen Bedingungen als Thiolresorcin bezeichnete Produkte der annähernden Zusammensetzung $(C_6H_4O_2S)_x$ entstehen; über Umwandlung dieser Produkte in Farbstoffe durch Nitrosierung oder Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid vgl. WATSON, DUTT, *Soc.* **121**, 1943, 2417. Gibt bei mehrtägigem Erwärmen mit konz. $NaHSO_3$-Lösung auf dem Wasserbad eine Verbindung $Na_3C_6H_9O_{11}S_3$ (S. 812) (FUCHS, ELSNER, *B.* **53**, 891; vgl. dazu BUCHERER, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **121**, 114, 135). Bei 2-stdg. Erhitzen mit $^1/_4$ Mol Aminosulfonsäure auf 180° entsteht Resorcin-sulfonsäure-(4); mit ca. 1 Mol Aminosulfonsäure erhält man Resorcin-disulfonsäure-(4.6) (QUILICO, *G.* **57**, 799). Liefert mit Chlorsulfonsäure je nach den Reaktionsbedingungen Resorcin-disulfonsäure-(4.6), Resorcindisulfonsäure-(4.6)-dichlorid, Resorcin-trisulfonsäure-(2.4.6)-trichlorid oder Tetrachlorchinon (verunreinigt mit Trichlorchinon oder Hexachlorbenzol) (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK, *M.* **46**, 501, 505). Beim Behandeln von 3 Mol Resorcin mit 1 Mol Selenylchlorid $SeOCl_2$ in Chloroform oder Eisessig entsteht Tris-[2.4-dioxy-phenyl]-selenoniumchlorid (Syst. Nr. 579) (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3263, 3269). Bei der Einw. von seleniger Säure in Wasser entsteht ein in kaltem Wasser schwer, in Sodalösung leicht lösliches bräunliches Pulver (Höchster Farbw., D. R. P. 350376; *C.* **1922** IV, 46; *Frdl.* **14**, 1334).

Reaktion mit Arsentrioxyd, Arsonoessigsäure und Resorcinarsonsäure: ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 281; *C.* **1929** I, 643. Resorcin gibt mit 3 Mol Quecksilberacetat in heißem Alkohol + Eisessig das Diacetat der Verbindung nebenstehender Formel (SANDIN, *Am. Soc.* **51**, 483). Beim Erhitzen von Resorcin mit Kohlendioxyd in Natriummethylat-Lösung unter 6 Atm. Druck auf ca. 100° entstehen 2.4-Dioxy-benzoesäure (β-Resorcylsäure) und geringe Mengen 2.6-Dioxy-benzoesäure (γ-Resorcylsäure) (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 76).

[Formel: Benzolring mit O⁻ (oben), HO·Hg (links), ·Hg⁺ und ·OH (rechts), Hg·OH (unten) (?)]

Einwirkung von Kohlenwasserstoffen und ihren Halogenderivaten. Resorcin gibt bei der Kondensation mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Jodoform in Gegen-

wart von Zinkchlorid bei 160—200° 6-Oxy-9-[2.4-dioxy-phenyl]-fluoron (Resorcin-o.p-dioxy-benzein; s. nebenstehende Formel, Syst. Nr. 2560) (SEN, SINHA, SARKAR, *J. indian chem. Soc.* **1**, 304; *C.* **1925** II, 1855). Bei längerem Erwärmen von Resorcin mit Äthyljodid in Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad entstehen Resorcindiäthyläther, 2-Äthoxy-1.1.3-triäthyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6) sowie ein Gemisch aus 2-Äthyl-resorcin-diäthyläther und 2-Äthoxy-1.1-diäthyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6), das bei der Einw. von Sulfurylchlorid 1 Atom Chlor aufnimmt und sich mit Benzaldehyd in siedendem Eisessig zu α.β-Diphenyl-α.β-bis-[2.4-diäthoxy-3-äthyl-phenyl]-äthylen kondensiert (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 54, 56, 92; vgl. H 800). Die Dinatriumverbindung liefert beim Kochen mit Äthylenbromid in absol. Alkohol Resorcin-bis-[β-brom-äthyläther] und wenig Resorcin-mono-[β-brom-äthyläther] (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 531). Beim Kochen von Resorcin mit Trimethylenbromid und Kaliumcarbonat in wäßr. Aceton erhält man Resorcin-bis-[γ-brom-propyläther], beim Kochen der Dinatriumverbindung mit Trimethylenbromid in absol. Alkohol entstehen außerdem Resorcin-diallyläther, Resorcin-[γ-brom-propyläther]-allyläther und Trimethylenglykol-[3-(γ-brom-propyloxy)-phenyläther]-[3-allyloxy-phenyläther] (W., A.). Leitet man Acetylen in eine Lösung von Resorcin in Methanol bei Gegenwart von Quecksilber(II)-oxyd, so erhält man 4-Vinyl-resorcin und wenig 3.6-Dioxy-9-methyl-xanthen; bei Anwendung von überschüssigem Acetylen entsteht eine bakelitartige gelatinöse Masse, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist (FLOOD, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **50**, 2568; vgl. a. WENZKE, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **46**, 179). Einw. von Resorcin auf Pinen: KONDAKOW, *Parf. mod.* **19**, 220; *C.* **1927** I, 193. Liefert beim Erwärmen mit Benzylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf dem Wasserbad 2.4-Dioxy-diphenylmethan (KLARMANN, *Am. Soc.* **48**, 792); reagiert analog mit 4-Chlor-benzylchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol (KL., v. WOWERN, *Am. Soc.* **51**, 608) sowie mit 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid (KOHN, JAWETZ, *M.* **44**, 202) und mit 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid (KOHN, WIESEN, *M.* **45**, 258) in Gegenwart von Kaliumhydroxyd und etwas Wasser. Die von BAKUNIN, ALFANO (*G.* **37** II [1907], 250) aus Resorcin und Benzylchlorid in Gegenwart von Zink in Benzol erhaltene Verbindung $C_{13}H_{12}O_2$ (H 800) ist 2.4-Dioxy-diphenylmethan (vgl. KLARMANN, *Am. Soc.* **48**, 792; SKRAUP, BÖHM, *B.* **59**, 1011). Bei längerem Erhitzen mit Naphthalin, Tetrachlornaphthalin oder α-Naphthochinon in konz. Schwefelsäure auf 160° erhält man neben anderen Produkten Fluorescein; Zusatz von Quecksilber(II)-sulfat, Eisen(III)-sulfat oder besonders Mangan(IV)-oxyd wirkt beschleunigend (GEORGE, *J. South African Chem. Inst.* **9**, Nr. 2, S. 4; *C.* **1926** II, 2723).

I. II. III. IV.

Einwirkung von Oxy- und Oxo-Verbindungen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Methanol in Gegenwart von Aluminiumoxyd auf 450° erhält man Hexamethylbenzol (BRINER, PLÜSS, PAILLARD, *Helv.* **7**, 1051). Resorcin gibt beim Erwärmen mit Isopropylalkohol und 70%iger Schwefelsäure auf 80° 4.6-Diisopropyl-resorcin und geringere Mengen 4-Isopropyl-resorcin(?) (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 737). Resorcin vereinigt sich mit Phenylrhodanid und Chlorwasserstoff in Äther zu 2.4-Dioxy-isothiobenzamid-S-phenyläther-hydrochlorid (BORSCHE, NIEMANN, *B.* **62**, 1744). Reaktion mit 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid und mit 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid s. oben. Erhitzen mit 0,5 Mol Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 130—150° führt zu 6-Oxy-9-[α.β-dioxy-äthyl]-fluoron (Resorcinglycerein, Formel I; Syst. Nr. 2556) und 6-Oxy-9-vinyl-fluoron (Resorcinacrylein; Syst. Nr. 2515) (SEN, SARKAR, *Am. Soc.* **47**, 1085, 1088). Resorcin kondensiert sich mit $^1/_2$ Mol Benzylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 140—150° zu 6-Oxy-9-phenyl-fluoron (Resorcinbenzein, Formel II; Syst. Nr. 2518); reagiert analog mit 2.4-Dioxy-benzylalkohol unter Bildung von 6-Oxy-9-[2.4-dioxy-phenyl]-fluoron, mit 2.6-Bis-oxymethyl-p-kresol unter Bildung von 4-Oxy-1-methyl-3.5-bis-[6-oxy-fluoronyl-(9)]-benzol, während man bei der entsprechenden Kondensation mit 2-Oxy-benzylalkohol 9-[2.4-Dioxy-phenyl]-fluoron und geringe Mengen 6-Oxy-9-[2-oxy-phenyl]-fluoron, bei der Kondensation mit [2-Oxy-naphthyl-(1)]-carbinol 6-Oxy-9-[2-oxy-naphthyl-(1)]-fluoron und 9-[2.4-Dioxy-phenyl]-7.8-benzo-fluoron (Formel III) erhält (SEN, SARKAR, *Am. Soc.* **47**, 1084, 1086). In Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid führen diese Reaktionen zu Xanthen-Derivaten; so erhält man mit 2-Oxy-benzylalkohol bei 140—150° 3-Oxy-xanthen (Formel IV), mit 2.6-Bis-oxymethyl-p-kresol bei 150—160° 6-Oxy-2-methyl-4-[2.4-dioxy-benzyl]-xanthen und mit [2-Oxy-naphthyl-(1)]-carbinol 6-Oxy-1.2-benzo-xanthen (SEN, SARKAR, *Am. Soc.* **47**, 1089). Resorcin

gibt mit 4-Vinyl-resorcin in Alkohol 3.6-Dioxy-9-methyl-xanthen (FLOOD, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **50**, 2570).

Resorcin liefert mit Acetal in Alkohol bei Gegenwart von wenig Säure eine bakelitartige gelatinöse Masse, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist (FLOOD, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **50**, 2569). Bei der Kondensation mit Chloralhydrat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Benzol entsteht Trichlormethyl-[2.4-dioxy-phenyl]-carbinol (PAULY, SCHANZ, *B.* **56**, 985); wird die Kondensation in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad durchgeführt, so erhält man 6-Oxy-fluoron-carbonsäure-(9) (SEN, SINHA, *Am. Soc.* **45**, 2993). Liefert beim Kochen mit Paraldehyd in methylalkoholischer Salzsäure 4-Vinyl-resorcin und 3.6-Dioxy-9-methyl-xanthen (FLOOD, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **50**, 2572). Bei der Kondensation mit Paraldehyd in konz. Schwefelsäure entsteht 6-Oxy-9-methyl-fluoron; analog verläuft die Reaktion mit Benzaldehyd (unter Bildung von Resorcinbenzein) und mit anderen Aldehyden (SEN, SINHA, *Am. Soc.* **45**, 2990). Kondensiert man Resorcin mit Benzaldehyd in Eisessig, so entsteht 2.4.2'.4'-Tetraoxy-α.α'-diphenyl-stilben; diese Verbindung erhält man auch durch Kondensation in Natriummethylat-Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Eisessig; analog verlaufen die Reaktionen mit Vanillin und Piperonal (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 87). Resorcin gibt mit 3-Chlor-1.3-diphenyl-propan-on-(1) (Benzalacetophenonhydrochlorid) in Eisessig bei 110° 7-Oxy-2.4-diphenyl-[1.2-chromen] (Syst. Nr. 2393) (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 357755; *C.* **1922** IV, 891; *Frdl.* **14**, 494). Beim Erhitzen von Fluorenon mit überschüssigem Resorcin in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid auf 130—140° entsteht eine Verbindung $C_{25}H_{16}O_4$ (s. bei Fluorenon, Syst. Nr. 654) (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* **45**, 3076). Resorcin gibt mit p-Chinon beim Erhitzen im Vakuum auf 250° 2.4.2'.5'-Tetraoxy-diphenyl, bei Zimmertemperatur in 10%iger Schwefelsäure das Chinhydron des 2.5-Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-benzochinons-(1.4) (PUMMERER, HUPPMANN, *B.* **60**, 1446). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine geschmolzene Mischung von Resorcin und Resacetophenon bei 140—170° erhält man 3.6-Dioxy-9-methyl-xanthyliumchlorid (ATKINSON, HEILBRON, *Soc.* **1926**, 682). Weitere Kondensationen von Resorcin mit Aldehyden und Ketonen s. S. 811 unter Verwendung. Einw. von α-Naphthochinon s. S. 807.

Einwirkung von Carbonsäuren und ihren Derivaten. Bei der Umsetzung von Resorcin mit Chloracetimidchlorid bei 50—60° und nachfolgenden Hydrolyse entsteht ω-Chlor-2.4-dioxy-acetophenon (STEPHEN, *Soc.* **117**, 1529). Resorcin gibt beim Kochen mit Äthylcapronat in Gegenwart von Zinkchlorid 4-Caproyl-resorcin (TWISS, *Am. Soc.* **48**, 2209). Liefert mit Cyclopentancarbonsäure in Gegenwart von Zinkchlorid bei 125—135° Cyclopentyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton; reagiert analog mit Hexahydrobenzoesäure und Cyclohexylessigsäure (TALBOT, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 2041). Bei der Kondensation mit 2-Brombenzoesäure bei Gegenwart von Kupfersulfat in verd. Natronlauge entsteht das Lacton der 2'.4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 2514) (HURTLEY, *Soc.* **1929**, 1872). Das von BARGELLINI, MARANTONIO (*R. A. L.* [5] **17** II, 124; *G.* **38** II, 521; H 803) durch kurzes Erhitzen von Resorcin mit Zimtsäure und Zinkchlorid dargestellte [2.4-Dioxy-phenyl]-styryl-keton konnte von STEPHEN (*Soc.* **117**, 1530 Anm.) und SHORT, SMITH (*Soc.* **121**, 1808) nicht erhalten werden; SHORT, SMITH erhielten bei dieser Reaktion Styrol und Resaurin; SHINODA, SATO (*J. pharm. Soc. Japan* **48**, 110; *C.* **1928** II, 1885) stellten [2.4-Dioxy-phenyl]-styryl-keton durch Kondensation von Zimtsäurechlorid mit Resorcin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol dar. Resorcin gibt mit Oxalylchlorid und Natrium bzw. Kalium in feuchtem Äther je nach den Mengenverhältnissen 3.6-Dioxy-9-[α.2.4-trioxy-benzyl]-xanthen(?) (Syst. Nr. 2454) oder Bis-[3.6-dioxy-1.2.7.8-tetrahydro-xanthyl-(9)](?) und geringe Mengen 3.6.9-Trioxy-9-[x-dioxy-x-oxymethyl-phenyl]-xanthen(?) (Syst. Nr. 2455) (MIKŠIĆ, *J. pr.* [2] **119**, 220, 224).

Kondensationen, die analog der Bildung von Resorcinsuccinein und Fluorescein durch Einw. von Bernsteinsäureanhydrid bzw. Phthalsäureanhydrid (H 803, 804) verlaufen, wurden mit Camphersäureanhydrid (SIRCAR, DUTT, *Soc.* **121**, 1284), Phenylbernsteinsäure (LAPWORTH, MCRAE, *Soc.* **121**, 2722), Pyromellitsäure (DUTT, *Soc.* **1926**, 1180), 4.4'- und 6.6'-Bis-acetamino-diphensäure-anhydrid (ADKINS, STEINBRING, PICKERING, *Am. Soc.* **46**, 1920, 1923), Pyridin-dicarbonsäure-(3.4) (Cinchomeronsäure) (TEWARI, *Soc.* **1929**, 1643) und mit 3-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2) (TEWARI, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **3**, 163; *C.* **1926** II, 1647) ausgeführt. Beim Schmelzen von Resorcin mit Phthalsäureanhydrid und entwässerter Borsäure bei 160—165° bilden sich 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure und Fluorescein (O. FISCHER, BOLLMANN, *J. pr.* [2] **104**, 124). Beim Erhitzen mit Diphensäureanhydrid und Zinkchlorid auf 135—175° entsteht Resorcindiphenein (Formel V auf S. 809; Syst. Nr. 2568) (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* **45**, 3074; U., CLOUGH, *Am. Soc.* **51**, 586; vgl. DUTT, *Soc.* **123**, 226; BISCHOFF, ADKINS, *Am. Soc.* **45**, 1032).

Zur Umsetzung mit Acetonitril (HOESCH, *B.* **48**, 1125) vgl. HOUBEN, *B.* **59**, 2887. Resorcin gibt bei der Umsetzung mit 3-Nitro-benzonitril in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid in Äther und folgenden Hydrolyse mit Wasser 3'-Nitro-2.4-dioxy-benzophenon und reagiert analog mit 4-Nitro-benzonitril, aber nicht mit 2-Nitro-benzo-

nitril (YAMASHITA, *Bl. chem. Soc. Japan* **3**, 181; *C.* **1928** II, 1561). Ketone $R\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$ entstehen ferner bei der analogen Umsetzung mit Chloracetonitril (TAKEI, MIYAJIMA, *Bl. phys. chem. Res. Tokyo* **2**, 63; *C.* **1929** II, 1017; vgl. STEPHEN, *Soc.* **117**, 1529), 4-Chlor-benzonitril (KLARMANN, v. WOWERN, *Am. Soc.* **51**, 608), Benzylcyanid (URUSHIBARA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 118; *C.* **1928** II, 1880), Methoxyacetonitril (SLATER, STEPHEN, *Soc.* **117**, 312), mit 2.4-Diacetoxy-benzonitril (SHOESMITH, HALDANE, *Soc.* **125**, 114; ATKINSON, HEILBRON, *Soc.* **1926**, 2691) und mit Piperonylsäurenitril (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] **123**, 98). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung äquimolekularer Mengen β-Chlor-propionitril (CHAPMAN, STEPHEN, *Soc.* **127**, 889; vgl. LANGLEY, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 2325) oder Acrylsäurenitril (L., A.) und Resorcin in Gegenwart von Zinkchlorid und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht vorwiegend 2.4-Dioxy-hydrozimtsäure neben 2.6-Dioxy-hydrozimtsäure; beim Sättigen einer gut gekühlten, ätherischen Lösung von 1 Mol β-Chlor-propionitril und 4 Mol Resorcin oder von 1 Mol β-[Carbäthoxy-oxy]-propionitril und 1 Mol Resorcin mit Chlorwasserstoff und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man außerdem [2.4-Dioxy-phenyl]-[2.4-dioxy-β-phenäthyl]-keton und [2.4-Dioxy-phenyl]-[2.6-dioxy-β-phenäthyl]-keton (CH., ST.). Bei der Kondensation mit γ-Chlor-butyronitril erhält man in analoger Weise γ-[2.4-Dioxy-phenyl]-buttersäure (L., A.). Beim Einleiten von Dicyan und Chlorwasserstoff in eine Lösung von Resorcin in absol. Äther unter Kühlung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man

V. C_6H_4—C[$C_6H_3(OH)_2$]$_2$ / O / C_6H_4—CO (?) VI. VII.

2.4.2′.4′-Tetraoxy-benzil, 2.4-Dioxy-phenylglyoxylsäure und andere Produkte (KARRER, FERLA, *Helv.* **4**, 206). Resorcin gibt mit 1 Mol Cyanessigester in Äther bei Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff 7-Oxy-4-imino-hydrocumarin; Umsetzung mit 2 Mol Cyanessigester führt zu einer nicht näher beschriebenen Verbindung $C_{12}H_6O_6$, der vielleicht Formel VI zukommt (BAUER, SCHODER, *Ar.* **259**, 55). Beim Durchleiten von Chlorwasserstoff durch eine Lösung von Resorcin und Äthylencyanid in Äther in Gegenwart von Zinkchlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht β-[2.4-Dioxy-benzoyl]-propionsäure (MURAI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 129; *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **15**, 676; *C.* **1926** II, 1853; **1927** I, 1156). Resorcin gibt bei der Umsetzung mit Glykolsäurenitril und Chlorwasserstoff in Äther bei Gegenwart von wenig Zinkchlorid und nachfolgenden Hydrolyse mit Wasser nach SLATER, STEPHEN (*Soc.* **117**, 314) 6-Oxy-cumaranon-(3) (Syst. Nr. 2402), nach KARRER, BIEDERMANN (*Helv.* **10**, 441) 2.4.ω-Trioxy-acetophenon (Fisetol); mit α-Oxy-propionitril und Chlorwasserstoff in Äther erhält man 6-Oxy-2-methyl-cumaranon-imid (Syst. Nr. 2642) (SL., ST.). Resorcin gibt bei der Umsetzung mit 2-Acetoxy-benzonitril in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther bei 0° und aufeinanderfolgenden Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kaliumacetat und mit siedender 0,5n-Natronlauge 3-Oxy-xanthon und geringere Mengen 2.4.2′-Trioxy-benzophenon (ATKINSON, HEILBRON, *Soc.* **1926**, 2689). Einw. von Oxocarbonsäure-nitrilen s. unten.

Liefert mit Phosgen bei Gegenwart von dialkylierten Anilinen in nichtwäßrigem Medium Resorcin-O.O-dicarbonsäure-dichlorid (OESPER, BROKER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 2609). Gibt beim Erhitzen mit $^1/_2$ Mol Cyanamid auf 170° Resaurin und Dicyandiamid (SHORT, SMITH, *Soc.* **121**, 1805). Resorcin liefert mit Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester in Natriumäthylat-Lösung 7-Oxy-cumarin-carbonsäure-(3)-äthylester (WEISS, KRATZ, *M.* **51**, 391); reagiert analog mit α-Äthoxymethylen-acetessigsäureäthylester unter Bildung von 7-Oxy-3-acetyl-cumarin (W., MERKSAMMER, *M.* **50**, 120). Einw. von Oxysäurenitrilen s. im vorangehenden Abschnitt.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Resorcin und Benzoylcyanid in Äther bei 0° bei Gegenwart oder Abwesenheit von Zinkchlorid entsteht das salzsaure Imid des 2.4.2′.4′-Tetraoxy-triphenylessigsäure-lactons (Syst. Nr. 2560); reagiert analog mit 4-Chlor-benzoylcyanid und 2- und 4-Methoxy-benzoylcyanid (BORSCHE, WALTER, *B.* **59**, 463; B., *B.* **62**, 1360, 1365; MARSH, STEPHEN, *Soc.* **127**, 1636). Liefert beim Erhitzen mit Phenyl-formylessigsäureäthylester bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd in Xylol auf 160° 7-Oxy-3-phenyl-cumarin (BAKER, *Soc.* **1927**, 2898). Gibt beim Erhitzen mit Fluorenon-carbonsäure-(4) in Gegenwart von Zinkchlorid auf 115—120° [4-Carboxy-fluoren]-[3.6-dioxy-xanthen]-spiran-(9.9′) (Formel VII; Syst. Nr. 2615) (BISCHOFF, ADKINS, *Am. Soc.* **45**, 1033). Resorcin liefert mit Phenylcyanbrenztraubensäure-äthylester in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Eisessig bei 50° 7-Oxy-3-phenyl-cumarin-carbonsäure-(4)-äthylester (BORSCHE, NIEMANN, *B.* **62**, 2044).

Einwirkung von Aminen usw. Beim Sättigen einer mit Zinkchlorid versetzten absolut-ätherischen Lösung von Resorcin und Äthylsenföl mit Chlorwasserstoff unter Kühlung und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht 2.4-Dioxy-thiobenzoesäure-äthylamid (KARRER, WEISS, *Helv.* **12**, 555); analog erhält man bei der Kondensation mit Phenylsenföl in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther 2.4-Dioxy-thiobenzoesäure-anilid (F. MAYER, MOMBOUR, *B.* **62**, 1922). Resorcin gibt beim Erhitzen mit N.N'-Diphenyl-formamidin auf 100° 2.4-Dioxy-benzaldehyd-anil; beim Erhitzen auf 130° entsteht daneben 4.6-Dioxy-isophthalaldehyd-dianil (SHOESMITH, HALDANE, *Soc.* **123**, 2705; **125**, 2407). Kondensiert man Resorcin mit Benzoesäure-phenylimid-chlorid bei 100° und erwärmt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure, so erhält man Benzanilid, wenig 4-Benzoyl-resorcin und andere Produkte (CHAPMAN, *Soc.* **121**, 1681; vgl. STEPHEN, *Soc.* **117**, 1532). Beim Behandeln der Mononatriumverbindung des Resorcins in absol. Alkohol mit einer äther. Lösung von Benzoesäure-phenylimid-chlorid in Wasserstoffatmosphäre bildet sich N-Phenyl-benzimino-[3-oxy-phenyläther] (CH.). Resorcin gibt bei gelindem Erwärmen mit 4-[Carbäthoxy-oxy]-benzoesäure-phenylimid-chlorid (E I **12**, 269) und Kochen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure 2.4.4'-Trioxy-benzophenon (STEPHEN, *Soc.* **117**, 1533). Bei der Kondensation mit Carbodiphenylimid-dihydrochlorid oder mit Dibenzylcyanamid in Äther entsteht Resaurin neben Anilin bzw. Dibenzylamin (SHORT, SMITH, *Soc.* **121**, 1806, 1807). Beim Erwärmen von Resorcin mit Carbodiphenylimid-monohydrochlorid auf 100° bildet sich N.N'-Diphenyl-O-[3-oxy-phenyl]-isoharnstoff (SH., SM.).

Kocht man Resorcin mit p-Phenylendiamin und $NaHSO_3$-Lösung in beliebigen Mengenverhältnissen, so entsteht 3-Oxy-4'-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (BUCHERER, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **121**, 141). Resorcin liefert beim Erwärmen mit 4-Amino-benzylalkohol in alkal. Lösung 4'-Amino-2.4-dioxy-diphenylmethan(?) und 4.6-Bis-[4-amino-benzyl]-resorcin(?) (KAGAN, *Ž. chim. Promyšl.* **4**, 230; *C.* **1928** I, 330). Gibt bei 4-stdg. Erhitzen mit 4-Dimethylamino-2-oxy-benzhydrol und Zinkchlorid auf 170° 6-Dimethylamino-3-oxy-9-phenyl-xanthen (Syst. Nr. 2642) (KRISHNA, POPE, *Soc.* **119**, 288). Beim Kochen mit Phenylhydrazin und $NaHSO_3$-Lösung und folgenden Erwärmen mit Alkalien erhält man geringe Mengen 3-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4) (BUCHERER, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **121**. 121, 138).

VIII. IX. X.

Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen usw. Resorcin gibt mit Xanthydrol in Eisessig 2.4-Dixanthyl-resorcin und wenig 4-Xanthyl-resorcin (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 102). Liefert beim Erhitzen mit Cumarin und geschmolzenem Zinkchlorid im Chlorwasserstoffstrom auf 120° „Resorcincumarein" (Formel VIII; Syst. Nr. 2447) (KRISHNA, *Soc.* **119**, 1424). Beim Erhitzen mit Cumarin-aldehyd-(6) und konz. Schwefelsäure auf 120—130° bildet sich „Tetraresorcincumarein" (Formel IX; Syst. Nr. 2967) (SEN, CHAKRAVARTY, *Am. Soc.* **50**, 2434). Resorcin vereinigt sich mit Carbazol-diazoniumchlorid-(3) in alkal. Lösung zu Carbazol-⟨3 azo 4⟩-resorcin (Syst. Nr. 3448), das auch durch Einw. von 3-Azido-carbazol auf Resorcin in Gegenwart von Alkohol erhalten wird (MORGAN, READ, *Soc.* **121**, 2713). Liefert beim Erhitzen mit Saccharin und Zinkchlorid auf 180—190° Resorcinsulfamphthalein (Formel X; Syst. Nr. 4441) (DUTT, *Soc.* **121**, 2390).

Liefert beim Erhitzen mit Kautschukbromid bzw. Guttaperchabromid und Eisen(III)-chlorid auf 120—130° Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-hydrokautschuk (H **30**, 63) bzw. Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-hydroguttapercha (H **30**, 80) (GEIGER, *Helv.* **10**, 534, 538).

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Entgegen Angaben von ROBINSON, MCCANCE (*Biochem. J.* **19**, 253) nimmt Resorcin in Gegenwart von Lactarius-Tyrosinase bei p_H 7,0 keinen Sauerstoff auf (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1381, 1382). Auch mit Anilin setzt sich Resorcin in Gegenwart von Tyrosinase nicht um (P., RA., *Biochem. J.* **21**, 1379). Oxydation des Systems Resorcin + Glycin in Gegenwart von Tyrosinase: RO., MCC.; OKUYAMA, *J. Biochem. Tokyo* **10** [1928/29], 473; H. THEORELL in F. F. NORD, R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie, Bd. II [Leipzig 1940], S. 872. Die Oxydation von Resorcin durch Wasserstoffperoxyd wird durch Insulin gehemmt (WYSS, *C. r.* **181**, 328).

Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 209; vgl. a. BARNARD, *C.* **1928** II, 75. Wirkung auf die menschliche Haut: MENSCHEL, *Ar. Pth.* **110** [1925], 18, 39. — Einfluß von Resorcin auf die Geschwindigkeit der alkoh. Gärung durch Bierhefe: MAMELI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **8**, 561; *C.* **1927** I, 1032; durch Acetonhefe: DANN, QUASTEL, *Biochem. J.* **22**, 253. Bactericide Wirkung: JOHNSON, LANE, *Am. Soc.* **43**, 359; SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 133; *C.* **1925** I, 2699. Giftwirkung auf Paramaecien: HEGNER, SHAW, MANWELL, *Am. J. Hyg.* **8** [1928], 571; CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 723; auf Kleidermotten: TITSCHAK, *C.* **1922** III, 945; auf Fliegenlarven: FEIST, *Z. Unters. Lebensm.* **52**, 469; *C.* **1927** I, 2219. — Entfernung von Resorcinflecken auf der Haut: BROEKSMIT, *Pharm. Weekb.* **60**, 1145; *C.* **1924** I, 216.

Verwendung.

Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. z. B. BAYER & Co., D.R.P. 346250; *C.* **1922** II, 445; *Frdl.* **14**, 975; AGFA, D.R.P. 407564; *C.* **1925** I, 1134; *Frdl.* **14**, 998; I. G. Farbenind., D.R.P. 432426, 451048; *C.* **1927** I, 186; **1928** I, 417; *Frdl.* **15**, 560, 518; GEIGY A.-G., D. R. P. 481447; *C.* **1929** II, 2510; *Frdl.* **16**, 939. Über Bildung von Azofarbstoffen bei der Einw. von Resorcin auf diazotierte Wolle oder Seide vgl. GROOT, *C.* **1925** I, 168; MOREL, SISLEY, *Bl.* [4] **41**, 1219, 1221. Darstellung orangegelber bis brauner Farbstoffe durch Erhitzen von Resorcin mit Benzolsulfonsäure, β-Naphthalinsulfonsäure oder Sulfosalicylsäure: VOSWINCKEL, D.R.P. 400391; *C.* **1924** II, 2792; *Frdl.* **14**, 781. Überführung in harzartige Produkte, die als Gerbstoffe oder Textilhilfsmittel dienen können, durch Kondensation mit Aldehyden, Ketonen und Oxyoxoverbindungen: ZINK, D.R.P. 344033; *C.* **1922** II, 834; *Frdl.* **13**, 685; Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 383189; *C.* **1924** I, 2054; *Frdl.* **14**, 1196; BAYER & Co., D.R.P. 347131; *C.* **1922** II, 480; *Frdl.* **14**, 1065; Höchster Farbw., D.R.P. 388794; *C.* **1924** II, 550; *Frdl.* **14**, 1177; BASF, D.R.P. 382217, 388680, 413157; *C.* **1924** I, 2660, 2661; **1925** II, 507; *Frdl.* **14**, 579, 580; **15**, 1327; Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 379003, 418498; *C.* **1923** IV, 603; **1926** I, 251; *Frdl.* **14**, 646; **15**, 1186; Chem. Fabr. Worms, D.R.P. 417972; *C.* **1926** I, 291; *Frdl.* **15**, 1294. Verwendung im Zeugdruck: SCHNEEVOIGT, *C.* **1925** I, 1651; POKORNY, *C.* **1926** I, 2626.

Analytisches.

Reinheitsprüfung und Nachweis: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 520. Mikrochemischer Nachweis durch Einw. von Kaliumnitrit, Brom, p-Diazobenzolsulfonsäure und 4-Nitroso-dimethylanilin: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 35. Nachweis geringer Mengen durch Kuppeln mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und spektroskopische Untersuchung von schwach alkalischen Lösungen des entstandenen Azofarbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: PALKIN, WALES, *Am. Soc.* **46**, 1490; **48**, 812.

Ein mit einer heißen wäßrigen Resorcin-Lösung durchtränkter Fichtenspan färbt sich mit Salzsäure blauviolett (E. FISCHER, H. FISCHER, *B.* **46** [1913], 1148). — Gibt mit verd. salpetriger Säure (bis zur Konzentration 10^{-5}) eine gelbe Färbung (DUBSKÝ, OKÁČ, *R.* **46**, 298; VÁGI, *Fr.* **66**, 102). Nitrithaltiges Wasser gibt beim Unterschichten mit einer Lösung aus Resorcin und konz. Schwefelsäure an der Berührungsstelle einen rosenrot bis braun gefärbten Ring (RODILLON, *Ar.* **261**, 151; HELLER, *Ch. Z.* **47**, 701; *C.* **1924** I, 1434; LEFFMANN, *Am. J. Pharm.* **95**, 110; **96**, 295; *C.* **1923** IV, 78; **1924** II, 1123). Resorcin gibt in ca. 3%iger wäßriger Lösung in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid auf Zusatz von schwach saurer Nitrit-Lösung eine intensive Grünfärbung (NOVELLI, *An. Asoc. quim. arg.* **13**, 13; *C.* **1925** II, 1552); die Reaktionen eignen sich zum Nachweis, teilweise auch zur colorimetrischen Bestimmung von Nitrit in Wasser.

Resorcin gibt bei ½-stdg. Erwärmen mit Millons Reagens in salpetersaurer Lösung eine grüngelbe Färbung (CHAPIN, *J. ind. eng. Chem.* **12** [1920], 772). Über die mit Kupfer-, Zink-, Cadmium-, Zinn- und Bleisalzen in wäßr. Ammoniak entstehenden Blaufärbungen vgl. BEY, FAILLEBIN, *C. r.* **188**, 1679. Weitere Farbreaktionen mit Metallsalzen und Ammoniak: LAVOYE, *J. Pharm. Belg.* **3**, 889; *C.* **1922** II, 1154. Mit Nitroprussidnatrium gibt Resorcin bei Gegenwart von Schwefelsäure je nach dem Verdünnungsgrad blauviolette bis braunrote Färbungen, die nach Zusatz von Ammoniak rosenrot werden (EKKERT, *P. C. H.* **67** [1926], 567). Mit Selendioxyd oder Natriumselenit in konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbbraune, in Rotbraun übergehende Färbung (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 813; *C.* **1926** II, 926). Resorcin gibt mit Phosphormolybdänsäure in Äther oder Wasser keine Färbung (MALAPRADE, *A. ch.* [10] **11**, 216; BRAUER, *Ch. Z.* **50**, 553; *C.* **1926** II, 1556); auf Zusatz von Ammoniak tritt eine blaue Färbung auf (BR.; ALTERTHUM, *Z. ang. Ch.* **42**, 6). Gibt mit Ammoniummetavanadat in konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung, die beim Erwärmen in Braun, beim Übersättigen mit Natronlauge in Gelb übergeht (PARRI, *Giorn. Farm. Chim.* **72**, 245; *C.* **1924** I, 692). Farbreaktionen mit Phosphormolybdänsäure und Ammoniumvanadat in konz. Schwefelsäure: PARRI, *Giorn. Farm. Chim.* **73**, 132; *C.* **1924** II, 1836.

Über Farbreaktionen mit alkoh. Schwefelsäure vgl. Ekkert, *P. C. H.* **69** [1928], 198; Farbreaktionen mit Aldehyden in alkoh. Schwefelsäure: Ekkert, *P. C. H.* **68**, 563, 565; *C.* **1927** II, 2696; **1928** I, 1558; in konz. Salzsäure: Lynn, Lee, *J. am. pharm. Assoc.* **12**, 418; *C.* **1923** IV, 353; mit Formaldehyd, Dioxyaceton und Weinsäure in Schwefelsäure: Ware, *C.* **1929** II, 2702; mit Phenacetin und konz. Schwefelsäure: Ekkert, *P. C. H.* **69**, 99; *C.* **1928** I, 1558, 1984; mit Atropin und verwandten Alkaloiden in konz. Schwefelsäure: Ekkert, *P. C. H.* **69**, 529; *C.* **1928** II, 699, 1595; mit Kohlenhydraten in Schwefelsäure: Ekkert, *P. C. H.* **69**, 597; *C.* **1928** II, 1467, 2738; in Eisessig: Wong, *Chin. J. Physiol.* **2**, 256; *C.* **1928** II, 2492; mit verschiedenen ätherischen Ölen in Gegenwart von alkoh. Schwefelsäure: Ekkert, *Mag. gyógysz. Társ. Ért.* **4**, 294; *C.* **1928** II, 2199. Resorcin gibt mit Hypobromit-Lösung und Aceton oder Acetaldehyd eine kirschrote Färbung (Pitarelli, *C.* **1920** IV, 616). Bei der Einw. von Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure entsteht eine nicht spezifische orangerote Färbung (Cattelain, *C.* **1927** II, 143). Gibt mit p-Toluolsulfonsäurechloramid-natrium in Wasser eine grüne, in Gelb übergehende Färbung; ähnliche, aber weniger charakteristische Färbungen geben p-Toluolsulfonsäure-dichloramid in Dichloräthylen und Benzoesäure-p-sulfonsäuredichloramid in Soda-Lösung (Berthelot, Michel, *C.* **1920** II, 425).

Analysengang zum Nachweis in pharmazeutischen Präparaten: Rojahn, Struffmann, *Apoth. Ztg.* **48** [1926], 503; *C.* **1926** II, 76. Trennung von anderen Phenolen mit Hilfe von Formaldehyd in salzsaurer Lösung: Ware, *C.* **1929** II, 2703. Bestimmung von Resorcin in Gegenwart von Brenzcatechin und Hydrochinon durch Titration mit Brom: Francis, Hill, *Am. Soc.* **46**, 2505.

Salze, additionelle Verbindungen und Verbindungen von unbekannter Konstitution aus Resorcin.

$C_6H_6O_2+NH_3$ (H 809). Prismatische Krystalle. Dissoziationsdruck bei 0°: Briner, Morf, *Helv.* **11**, 934. — $C_6H_6O_2+2NH_3$. Wurde manometrisch nachgewiesen (Briner, Morf, *Helv.* **11**, 934). — $KC_6H_5O_2$. Schwach gefärbte hygroskopische Masse (Hinegardner, Johnson, *Am. Soc.* **51**, 1507). — $C_6H_4(O\cdot Cd\cdot OH)_2$. Rötliches Pulver (Chem. Fabr. v. Heyden, D.R.P. 433102; *C.* **1926** II, 2494; *Frdl.* **15**, 1598). — $C_6H_4(O\cdot HgCl)_2$. Farbloser Niederschlag. Zersetzt sich bei 210° (Neogi, Chatterji, *J. indian chem. Soc.* **5**, 225; *C.* **1928** II, 982). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch Natronlauge zersetzt.

Verbindung mit Aceton $C_6H_6O_2+2C_3H_6O$ (E I 401). Wurde durch Dampfdruckmessung nachgewiesen (Weissenberger, Henke, Bregmann, *M.* **46**, 479; W., *Z. anorg. Ch.* **152**, 336). — Verbindung mit Harnstoff $C_6H_6O_2+CH_4ON_2$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 101° (Puschin, König, *M.* **49**, 78). Gibt Eutektika mit Resorcin (F: 84°; 75 Mol.-% Resorcin) und mit Harnstoff (F: 90°; 30 Mol-% Resorcin). — Verbindung mit Diäthylamin $2C_6H_6O_2+C_4H_{11}N$. *B.* Aus den Komponenten in wasserfreiem Äther (McCance, *Biochem. J.* **19**, 1030). Nadeln (aus Benzol). F: 115°. Leicht löslich in Wasser und Äther, schwerer in Benzol und Petroläther.

Verbindung $Na_3C_6H_9O_{11}S_3$. Besitzt nach Fuchs, Elsner (*B.* **58**, 887; s. a. F., *B.* **54**, 249) die Konstitution I, nach Bucherer (*B.* **58**, 1457) und B., Hoffmann (*J. pr.* [2] **121**, 114) dagegen die Konstitution II. — *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von Resorcin mit konz. $NaHSO_3$-Lösung auf dem Wasserbad (F., E.). Stark lichtbrechendes krystallines Pulver (Rzehak, *B.* **58**, 892). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus neutral, gegen Phenolphthalein schwach sauer und zersetzt sich mit Schwermetallsalzen unter Abscheidung von Sulfiten (F., E.). Beständig gegen Säuren (F., E.). Bei längerer Einw. von überschüssiger Kalilauge entsteht die Verbindung $C_6H_8O_5S$ (s. u.) (F., E.).

I. H_2C—C(OH)·SO_3Na—CH_2; $NaO_3S\cdot HC$—CH_2—C(OH)·SO_3Na (Ring)

II. Benzolring mit O·SO_2Na, O·SO_2Na und SO_3Na

Verbindung $C_6H_8O_5S$ [Cyclohexandion-(1.3)-sulfonsäure-(5)?]. Zur Konstitution vgl. Fuchs, Elsner, *B.* **58**, 889; vgl. indessen Bucherer, Hoffmann, *J. pr.* [2] **121**, 114. — *B.* Bei längerer Einw. von überschüssiger Kalilauge oder Natronlauge auf die Verbindung $Na_3C_6H_9O_{11}S_3$ (s. o.) (F., E., *B.* **58**, 894). — Nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 172—175° (Zers.) (F., E.). — Wird durch 1%ige Permanganat-Lösung zu Oxalsäure oxydiert (F., E., *B.* **58**, 896). Reaktion mit 3%igem Wasserstoffperoxyd: F., E., *B.* **58**, 896; **57**, 1227. Reduziert beim Erwärmen langsam ammoniakalische Silber-Lösung (F., E., *B.* **58**, 895). Entfärbt 1%iges Bromwasser in der Kälte sofort (F., E., *B.* **58**, 896). Beim Schmelzen des Bariumsalzes mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser bei 160—170° entstehen Resorcin, Schwefeldioxyd und andere Produkte (F., E., *B.* **58**, 897). Reaktion mit diazotiertem 4-Nitro-anilin und Benzidin und mit 4-Nitroso-dimethylanilin: F., E., *B.* **58**, 897. — Gibt mit Eisen(III)-chlorid eine intensiv rotviolette Färbung, bei nach-

folgendem Zusatz von Kaliumeisen(III)-cyanid entsteht ein blauer Niederschlag (F., E.). Die wäßr. Lösung des Bariumsalzes gibt mit Nitroprussidnatrium eine orangerote Färbung, mit m-Phenylendiamin nach einiger Zeit schwach grünliche Fluorescenz (F., E.). — Natriumsalz $NaC_6H_7O_5S$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (F., E.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Bariumsalz $Ba(C_6H_7O_5S)_2$. Gelbliche, zerreibliche Masse; läßt sich nicht umkrystallisieren (F., E.). [HOMANN]

Funktionelle Derivate des Resorcins.

1-Oxy-3-methoxy-benzol, Resorcinmonomethyläther $C_7H_8O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 813; E I 401). *B.* Neben Resorcindimethyläther beim Behandeln von Resorcin mit Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge unter Kühlung (ULLMANN, *A.* **327** [1903], 116; OTT, NAUEN, *B.* **55**, 928), in siedender methylalkoholisch-wäßriger Kalilauge (PFEIFFER, OBERLIN, *B.* **57**, 209) oder in alkoholisch-wäßriger Kalilauge zuletzt auf dem Dampfbad (PERKIN, RÂY, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 945). — Durch Methylierung von Resorcin mit Methyljodid und Alkali dargestellte Präparate sind mit 2-Methyl-resorcinmonomethyläther verunreinigt (OTT, NAUEN, *B.* **55**, 925). — Kp_{760}: 243,8° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 112). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf (OTT, NAUEN). Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Ist mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1488). Bildet azeotrope Gemische mit 1-Methylnaphthalin (Kp_{760}: 243°), mit Acetamid (Kp_{760}: 220,8°; ca. 20 Gew.-% Resorcinmonomethyläther), mit Isobutylbenzoat (Kp_{760}: 245,5°; ca. 60 Gew.-% Resorcinmonomethyläther) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 154, 155) und mit Brenzcatechin (Kp_{760}: ca. 241,5°) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49**, 112).

Resorcinmonomethyläther liefert bei der elektrolytischen Oxydation in 2n-Schwefelsäure an einer Bleidioxydanode Bernsteinsäure, den Dimethyläther des 2.4.2'.4'-Tetraoxydiphenyls, wenig Resorcin und andere Produkte (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* **7**, 142). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1635. Gibt bei der Einw. von konzentrierter und etwas rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 10—15°, rascher in Gegenwart von Spuren salpetriger Säure, geringe Mengen 7-Methoxy-phenoxazon-(2)-N-oxyd (Syst. Nr. 4251) und andere Produkte (K. H. MEYER, ELBERS, *B.* **54**, 340, 344). Liefert mit Acetylen bei Gegenwart von Quecksilber(II)-oxyd und konz. Schwefelsäure in Methanol ein orangefarbenes, in verd. Alkalien lösliches Produkt (FLOOD, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **50**, 2571). Bei der Einw. von Blausäure und Chlorwasserstoff in Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und folgenden Zersetzung mit Wasser (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* **31**, 1767; GA., *A.* **357**, 346) entsteht außer 4-Oxy-2-methoxy-benzaldehyd noch wenig 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd (OTT, NAUEN, *B.* **55**, 928). Liefert bei der Kondensation mit β-Chlor-propionitril in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid in Äther und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit Wasser β-[2-Oxy-4-methoxy-phenyl]-propionsäure und deren Lacton (Syst. Nr. 2510) (LANGLEY, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 2327). Beim Behandeln einer Lösung von Resorcinmonomethyläther und Phenylacetonitril in Äther mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Zinkchlorid bei 0° und folgenden Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser entstehen [2-Oxy-4-methoxy-phenyl]-benzyl-keton und wenig [4-Oxy-2-methoxy-phenyl]-benzyl-keton (BAKER, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 160). Resorcinmonomethyläther reagiert analog mit Methoxyacetonitril unter Bildung von 2-Oxy-4.ω-dimethoxy-acetophenon, während bei der Umsetzung mit Oxyacetonitril und mit Acetaldehydcyanhydrin Ringschluß unter Bildung von 6-Methoxy-cumaranon bzw. 6-Methoxy-2-methyl-cumaranon erfolgt (SLATER, STEPHEN, *Soc.* **117**, 314).

Bei der Einw. von Tyrosinase entsteht unter Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff eine rötlichbraune Färbung; in Gegenwart von Anilin wird ein rotes Anilinochinon gebildet (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1379). Wirkung auf Paramaecien: HEGNER, SHAW, MANWELL, *Am. J. Hyg.* **8** [1928], 571. — Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung von schwach alkalischen Lösungen des entstehenden Farbstoffs: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* **48**, 812. — $TlC_7H_7O_2$. Prismen. F: 146—148° (CHRISTIE, MENZIES, *Soc.* **127**, 2373).

1.3-Dimethoxy-benzol, Resorcindimethyläther $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(O\cdot CH_3)_2$ (H 813; E I 402). *B.* Neben Resorcinmonomethyläther beim Behandeln von Resorcin mit Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge unter Kühlung (ULLMANN, *A.* **327** [1903], 116; OTT, NAUEN, *B.* **55**, 928) oder in siedender methylalkoholisch-wäßriger Kalilauge (PFEIFFER, OBERLIN, *B.* **57**, 209). — E: —55,3 ± 0,2° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 68; *C.* **1921** III, 288). Kp_{760}: 214,7° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 153; **48** I [1928], 58); Kp_{758}: 213—213,6° (MARSH, *Soc.* **125**, 420). Ultrarot-Absorptionsspektrum: LECOMTE, *C. r.* **178**, 2075. Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Fluorescenzspektrum des Dampfes bei 125° und 13 mm Druck: MARSH. Bildet azeotrope

Gemische mit Nitrobenzol (Kp_{760}: 207,5°; 30 Gew.-% (?) Resorcindimethyläther) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 58) und mit Acetamid (Kp_{760}: 199,0°; 75 Gew.-% Resorcindimethyläther) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I, 153).

Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1635. Liefert bei der Einw. von Jod bei Gegenwart von Quecksilber(II)-oxyd in Alkohol außer 4-Jod-resorcin-dimethyläther (KAUFFMANN, KIESER, *B.* **45** [1912], 2334; LUND, *Am. Soc.* **49**, 1348) noch geringe Mengen 4.6-Dijod-resorcin-dimethyläther (LUND). Geschwindigkeit der Spaltung durch Bromwasserstoff in Eisessig bei 18—20°: TRONOW, LADIGINA, *B.* **62**, 2846. Zur Reaktion mit Salpetersäure in Eisessig (E I 402) vgl. K. H. MEYER, ELBERS, *B.* **54**, 346; KEHRMANN, DECKER, *B.* **54**, 2433. Liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur geringe Mengen x-Tetramethoxy-diphenyl (SCHOLL, SEER, *B.* **55**, 334). Resorcindimethyläther gibt beim Erhitzen mit 1 Mol Tellurtetrachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad 2.4-Dimethoxy-phenyltellurtrichlorid (Syst. Nr. 1591a); bei der Einw. von $^1/_2$ Mol Tellurtetrachlorid in der gleichen Menge Chloroform sowie bei der Einw. von mehr als 1 Mol Tellurtetrachlorid in einer geringeren Menge Chloroform erhält man daneben auch 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-diphenyltellurdichlorid (Syst. Nr. 579) (MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 2312).

Bei der Einw. von Acetylen bei Gegenwart von Quecksilber(II)-oxyd und konz. Schwefelsäure in Methanol entsteht 4-Vinyl-resorcin-dimethyläther (FLOOD, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **50**, 2570). Liefert beim Erwärmen mit Triphenylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure 2.4-Dimethoxy-tetraphenylmethan und 4.6-Dimethoxy-1.3-bis-triphenylmethyl-benzol (HARDY, *Soc.* **1929**, 1005). Gibt mit Cinnamoylchlorid und 1 Mol Aluminiumchlorid 2.4-Dimethoxy-ω-benzyliden-acetophenon (v. AUWERS, RISSE, *B.* **64** [1931], 2218, 2221; vgl. SIMONIS, DANISCHEWSKI, *B.* **59**, 2916). Reaktion mit Phenylpropiolsäurechlorid und Aluminiumchlorid: S., D., *B.* **59**, 2917; v. AU., R., *B.* **64**, 2218, 2222. Resorcindimethyläther gibt beim Behandeln mit Bromcyan und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung 2.4-Dimethoxy-benzonitril und wenig 2-Oxy-4-methoxy-benzonitril (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* **3**, 270). Bei der Einw. von 2-[2.4-Dimethoxy-benzyl]-benzoesäure und kalter konzentrierter Schwefelsäure in Äther erhält man Resorcinphthalein-tetramethyläther (Syst. Nr. 2568) (LUND, *Soc.* **1928**, 1574).

1-Oxy-3-äthoxy-benzol, Resorcinmonoäthyläther $C_8H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 814; E I 402). *B.* In geringer Menge beim Behandeln der Mononatriumverbindung des Resorcins in flüssigem Ammoniak mit Äthyljodid, neben Resorcindiäthyläther (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 966). — Ist mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1488). — Liefert bei der katalytischen Hydrierung nicht näher beschriebenen Cyclohexandiol-(1.3)-monoäthyläther, Cyclohexanol und Alkohol (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, *A.* **462**, 287). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1635.

Resorcin-mono-[β-brom-äthyläther], [β-Brom-äthyl]-[3-oxy-phenyl]-äther $C_8H_9O_2Br = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von Äthylenbromid mit der Dinatriumverbindung des Resorcins in absol. Alkohol, neben Resorcin-bis-[β-brom-äthyläther] (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 531). — Nicht rein erhalten. Kp_{12}: 150—155°. Löslich in 20%iger Natronlauge; wird durch Salzsäure wieder gefällt.

1-Methoxy-3-äthoxy-benzol, Resorcin-methyläther-äthyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 814). Beim Leiten von Chlorwasserstoff in eine mit geschmolzenem Zinkchlorid und wasserfreier Blausäure versetzte Lösung von Resorcin-methyläther-äthyläther in Äther und folgenden Kochen mit Wasser entsteht ein Gemisch von 55% 2-Methoxy-4-äthoxy-benzaldehyd und 45% 4-Methoxy-2-äthoxy-benzaldehyd (SONN, PATSCHKE, *B.* **58**, 1701).

1.3-Diäthoxy-benzol, Resorcindiäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 814; E I 402). *B.* Beim Behandeln der Dinatriumverbindung des Resorcins mit Äthyljodid in flüssigem Ammoniak (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 966). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Resorcin mit Äthyljodid in Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 56). Beim Kochen von Resorcin mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester in verd. Natronlauge (FINZI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 46; *C.* **1925** I, 2491). — Kp_{760}: 235,0° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 153; **48** I [1928], 121). Kp_{40}: 136—142° (FABRE). Bildet azeotrope Gemische mit Wasser (Kp_{760}: 99,7°; 9 Gew.-% Resorcindiäthyläther), mit Glykol (Kp_{760}: 192,5°; 47 Gew.-% Resorcindiäthyläther) und mit Acetamid (Kp_{760}: 208,5°; 66 Gew.-% Resorcindiäthyläther) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I, 153). — Überführung in ein Harz durch Kondensation mit Formaldehyd bei Gegenwart von Schwefelsäure: AGFA, D.R.P. 359399; *C.* **1922** IV, 956; *Frdl.* **14**, 624.

Resorcin-bis-[β-brom-äthyläther] $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CH_2Br)_2$. *B.* Beim Kochen von Äthylenbromid mit der Dinatriumverbindung des Resorcins in absol. Alkohol, neben geringen Mengen Resorcin-mono-[β-brom-äthyl-äther] (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 531). — Wachsartige Plättchen (aus Alkohol). F: 94,5—95°. Kp_3: 166—167°.

Resorcin-methyläther-propyläther, Propyl-[3-methoxy-phenyl]-äther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 815). Bei der Einw. von Blausäure und Chlorwasserstoff in Gegenwart von geschmolzenem Zinkchlorid in Äther und folgendem Kochen mit Wasser entstehen gleiche Mengen 2-Methoxy-4-propyloxy-benzaldehyd und 4-Methoxy-2-propyloxy-benzaldehyd (SONN, PATSCHKE, *B.* **58**, 1702).

Resorcindipropyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 815). *B.* Beim Kochen von Resorcin mit Propylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 534). — Kp_{12}: 127—128°. D_4^{20}: 1,035. n_D^{20}: 1,5138.

Resorcin-bis-[γ-brom-propyläther] $C_{12}H_{16}O_2Br_2 = C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br)_2$. *B.* Beim Kochen von Trimethylenbromid mit Resorcin und Kaliumcarbonat in wäßr. Aceton (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 532). — Plättchen (aus Alkohol). F: 67°. Kp_6: 204—206°. — Zersetzt sich bei der Destillation unter 10 mm Druck bei ca. 230° unter Bildung von Resorcin-diallyläther.

Resorcin-bis-[γ-jod-propyläther] $C_{12}H_{16}O_2I_2 = C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Resorcin-bis-[γ-brom-propyl]-äther mit Natriumjodid in wäßr. Aceton (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 533). — Plättchen (aus Aceton). F: 88—89°. — Liefert bei längerem Stehenlassen mit Natrium in absol. Äther oder beim Kochen mit Natrium in Toluol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem Alkohol wenig Resorcin-dipropyläther. Beim Behandeln mit Natriummalonester entsteht Resorcin-diallyläther.

Resorcinmonoisoamyläther $C_{11}H_{16}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei tropfenweiser Zugabe von Isoamylbromid zu einer Lösung von Resorcin in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, *A.* **462**, 288). — F: 31—32°. Kp_{12}: 165°. — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck bei 160° Cyclohexandiol-(1.3)-monoisoamyläther, Cyclohexanol und Isoamylalkohol.

Resorcin-methyläther-allyläther $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Resorcinmonomethyläther mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton auf dem Wasserbad (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **102**, 42). — Schwach riechendes Öl. Kp_{15}: 125—126° (M.). — Lagert sich beim Kochen mit Dimethylanilin in 2-Oxy-4-methoxy-1-allyl-benzol um (M.). Bei der Einw. von Blausäure und Chlorwasserstoff in Gegenwart von geschmolzenem Zinkchlorid in Äther und folgendem Kochen mit Wasser entsteht ein Gemisch von 70% 2-Methoxy-4-allyloxy-benzaldehyd und 30% 4-Methoxy-2-allyloxy-benzaldehyd (SONN, PATSCHKE, *B.* **58**, 1702).

Resorcin-[γ-brom-propyläther]-allyläther $C_{12}H_{15}O_2Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von Trimethylenbromid mit der Dinatriumverbindung des Resorcins in absol. Alkohol, neben anderen Produkten (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 532). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88—89°.

Resorcindiallyläther $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Beim Kochen von Trimethylenbromid mit der Dinatriumverbindung des Resorcins in absol. Alkohol, neben anderen Produkten (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 532). Beim Erhitzen von Resorcin-bis-[γ-brom-propyläther] unter 10 mm Druck auf ca. 230° (W., A.). Bei der Einw. von Natriummalonester auf Resorcin-bis-[γ-jod-propyl]-äther (W., A.). — Kp_{12}: 156—158°. D_4^{20}: 1,1645. n_D^{20}: 1,5672.

Resorcin-methyläther-phenyläther, 3-Methoxy-diphenyläther $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Resorcinmonomethyläther mit Brombenzol und Kaliumhydroxyd in Gegenwart von Kupferpulver (LEA, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 412). — Kp_{30}: 175°.

Resorcin-methyläther-benzyläther, [3-Methoxy-phenyl]-benzyläther $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Resorcinmonomethyläther mit Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (SONN, PATSCHKE, *B.* **58**, 1700). — Krystalle. F: 31—32°. Kp_{14}: 186°. — Bei der Einw. von Blausäure und Chlorwasserstoff in Gegenwart von geschmolzenem Zinkchlorid in Äther und folgendem Kochen mit Wasser entstehen ungefähr gleiche Mengen 4-Methoxy-2-benzyloxy-benzaldehyd und 2-Methoxy-4-benzyloxy-benzaldehyd und geringe Mengen 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd und 4-Oxy-2-methoxy-benzaldehyd.

Äthylenglykol-bis-[3-oxy-phenyläther], Bisresorcinäthylenäther $C_{14}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von überschüssigem Resorcin mit Äthylenbromid und wenig Kalilauge (KOHN, WILHELM, *M.* **43**, 548). — Nadeln (aus Wasser). Krystallographisches: HLAWATSCH. F: 163°.

Resorcin-methyläther-[β-oxy-äthyläther], Äthylenglykol-mono-[3-methoxy-phenyläther] $C_9H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Resorcinmonomethyläther mit Glykolchlorhydrin in Natriumäthylat-Lösung (SONN, PATSCHKE, *B.* **58**, 97; PERKIN, RÂY, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 945). — Kp_{14}: 153° (S., PA.); Kp_2: 160°

(Motwani, Wheeler, *Soc.* 1935, 1099). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester (S., Pa.). — Liefert beim gelinden Erwärmen mit Phosphortribromid in Benzol und nachfolgenden Kochen mit alkoholisch-wäßriger Kaliumcyanid-Lösung Äthylenglykol-bis-[3-methoxy-phenyläther] (Pe., Rây, Ro.).

Äthylenglykol-bis-[3-methoxy-phenyläther] $C_{16}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Resorcinmonomethyläther mit Äthylenbromid in Natriumäthylat-Lösung (Kohn, Wilhelm, *M.* 43, 549). Aus Äthylenglykol-bis-[3-oxy-phenyläther] und überschüssigem Dimethylsulfat in Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (K., W.). Beim gelinden Erwärmen von Äthylenglykol-mono-[3-methoxy-phenyläther] mit Phosphortribromid in Benzol und nachfolgenden Kochen mit alkoholisch-wäßriger Kaliumcyanid-Lösung (Perkin, Rây, Robinson, *Soc.* 1926, 946). — Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Petroläther). F: 65° (Pe., R., R.), 63° (K., W.).

Resorcin-bis-[β-oxy-äthyläther] $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Beim Kochen von Resorcin mit Äthylenchlorhydrin in Natriumäthylat-Lösung (Rindfusz, Ginnings, Harnack, *Am. Soc.* 42, 163). — F: 81°. Kp_{30}: 230—234°. Löslich in Alkohol und Methyläthylketon, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Methyläthylketon symm. Tetrahydro-benzodifuran (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2673).

Trimethylenglykol-bis-[3-oxy-phenyläther], Bisresorcintrimethylenäther $C_{15}H_{16}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von überschüssigem Resorcin mit Trimethylenbromid und wenig Kalilauge (Kohn, Wilhelm, *M.* 43, 550). — Nadeln, Blättchen oder Prismen (aus Wasser). Krystallographisches: Hlawatsch. F: 118°.

Trimethylenglykol-bis-[3-methoxy-phenyläther] $C_{17}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Resorcinmonomethyläther mit Trimethylenbromid in Natriumäthylat-Lösung (Kohn, Wilhelm, *M.* 43, 551). Aus Trimethylenglykol-bis-[3-oxy-phenyläther] und überschüssigem Dimethylsulfat in wäßr. Kalilauge (K., W.). — Krystalle. F: 41°.

Trimethylenglykol-[3-(γ-brom-propyloxy)-phenyläther]-[3-allyloxy-phenyläther] $C_{21}H_{25}O_4Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Beim Kochen von Trimethylenbromid mit der Dinatriumverbindung des Resorcins in absol. Alkohol, neben anderen Produkten (Wilson, Adams, *Am. Soc.* 45, 532). — Amorphes Pulver (aus Eisessig). F: 119—120°.

Resorcin-bis-[γ-oxy-propyläther] $C_{12}H_{18}O_4 = C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Beim Kochen von Resorcin mit Trimethylenchlorhydrin in Natriumäthylat-Lösung (Rindfusz, Ginnings, Harnack, *Am. Soc.* 42, 163). — Schwach gelbe viscose Flüssigkeit. Kp_{30}: 246—248°. D^{31}: 1,145. n_D^{31}: 1,529. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Methyläthylketon symm. Tetrahydro-benzodipyran (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2673).

2.3′-Dimethoxy-diphenyläther $C_{14}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-anisol mit dem Kaliumsalz des Resorcinmonomethyläthers in Gegenwart von Kupfer auf 350° (Doran, *Am. Soc.* 51, 3449). — Krystalle von angenehmem Geruch. F: 33—34°. Kp: 326—329°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer löslich in Ligroin.

3.3′-Dimethoxy-diphenyläther $C_{14}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes des Resorcinmonomethyläthers mit 3-Brom-anisol in Gegenwart von Kupferpulver auf 300—320° (Doran, *Am. Soc.* 51, 3448). — Hellbraunes, viscoses, angenehm riechendes Öl. Kp: 332—334°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Alkohol und Ligroin.

3-Methoxy-3′-äthoxy-diphenyläther $C_{15}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Resorcinmonomethyläther mit Kaliumhydroxyd und folgenden Kochen mit 3-Brom-phenetol in Gegenwart von Kupfer (Doran, *Am. Soc.* 51, 3449). — Hellbraune, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 338—341°. Löslich in Ligroin, Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

3.3′-Diäthoxy-diphenyläther $C_{16}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Resorcinmonoäthyläther mit Kaliumhydroxyd und folgenden Erhitzen mit 3-Brom-phenetol in Gegenwart von Kupfer auf 350° (Doran, *Am. Soc.* 51, 3449). — Hellbraune Flüssigkeit. Kp: 341—344°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Alkohol.

Acetaldehyd-bis-[3-oxy-phenylacetal] $C_{14}H_{14}O_4 = (HO\cdot C_6H_4\cdot O)_2CH\cdot CH_3$ (H 815). Ist auf Grund der Formulierung des Diacetats (s. u.) wahrscheinlich als 4-Vinyl-resorcin (S. 913) anzusehen. — Konnte aus Äthylidenchlorid und Resorcin nach FOSSE, ETTLINGER (*C. r.* **180**, 1195; *Bl.* [3] **23**, 518) nicht erhalten werden (FLOOD, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **50**, 2572).

Resorcinmonoacetat, Euresol $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 816; E I 402). *B.* Durch Erwärmen von Resorcin mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure (FERNÁNDEZ, TORRES, *An. Soc. españ.* **21**, 28; *C.* **1923** III, 1261). — Bestimmung durch Verseifung: F., T.

Acetaldehyd-bis-[3-acetoxy-phenyl]-acetal $C_{18}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O)_2CH\cdot CH_3$ (H 816). Ist nach FLOOD, NIEUWLAND (*Am. Soc.* **50**, 2571) als 4-Vinyl-resorcin-diacetat (S. 913) zu formulieren.

1.3-Diacetoxy-benzol, Resorcindiacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 816; E I 402). Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 130° (KLARMANN, *Am. Soc.* **48**, 2365) oder beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol und folgenden Erwärmen (WITTIG, *A.* **446**, 184) 4.6-Diacetyl-resorcin. — Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 212.

Resorcin-bis-chloracetat $C_{10}H_8O_4Cl_2 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot CH_2Cl)_2$ (E I 402). *B.* Bei der Einw. von Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther auf Resorcin (CROMPTON, VANDERSTICHELE, *Soc.* **117**, 692).

Resorcindipropionat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resorcin und Propionylchlorid (WITTIG, *B.* **59**, 117). — Kp: 297—298°. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid oberhalb 130° 4.6-Dipropionyl-resorcin.

Resorcindibutyrat $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Resorcin und Butyrylchlorid bei 70—75° (KLARMANN, *Am. Soc.* **48**, 2365). — Kp_{18}: 195—200°.

Resorcin-di-n-capronat $C_{18}H_{26}O_4 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resorcin und n-Caproylchlorid bei 70—75° (KLARMANN, *Am. Soc.* **48**, 2365). — Kp_{12}: 210—220°.

Resorcin-O.O-dicarbonsäure-dichlorid, m-Phenylendichlorformiat, m-Phenylenbischlorcarbonat $C_8H_4O_4Cl_2 = C_6H_4(O\cdot COCl)_2$. *B.* Beim Eintragen dialkylierter Aniline in eine Lösung von 1 Mol Resorcin und 2 Mol Phosgen in organischen Lösungsmitteln (OESPER, BROKER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 2609). — F: 46°. Kp_{30}: 155°.

3-Methoxy-phenoxyessigsäure-äthylester, O-[3-Methoxy-phenyl]-glykolsäure-äthylester, Resorcin-methyläther-O-essigsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 817). Kp_{12}: 164,5—165° (PFEIFFER, WILLEMS, *B.* **62**, 1245). — Liefert beim Erhitzen mit Bromessigsäure-äthylester und amalgamiertem Zink γ-[3-Methoxy-phenoxy]-acetessigsäure-äthylester.

3-Methoxy-phenoxyacetylchlorid $C_9H_9O_3Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Methoxy-phenoxyessigsäure (H 817) mit 1 Mol Phosphorpentachlorid und 6 Mol Phosphortrichlorid auf 60° (PFEIFFER, WILLEMS, *B.* **62**, 1247). — Zu Nadeln erstarrendes Öl. Kp_{15}: 145—146,5°. — Wird bei längerem Aufbewahren erst violett, dann braun.

Resorcin-O.O-diessigsäure, Resorcindiglykolsäure $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H 817). *B.* Beim Eindampfen von Resorcin mit Chloressigsäure und Natronlauge (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 148). — Krystalle (aus Wasser). F: 195°. — Bleibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 190° unverändert.

β-[3-Methoxy-phenoxy]-propionsäure $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 403). *B.* Beim Kochen von Resorcinmonomethyläther mit β-Jod-propionsäure und Kalilauge (PFEIFFER, OBERLIN, *B.* **57**, 210). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 81° bis 83° (PF., O.). Leicht löslich in wäßr. Alkalien (PF., O.). — Umwandlung in 7-Methoxy-chromanon (s. E I 403) erfolgt auch beim Erwärmen mit 80%iger Schwefelsäure auf 60° bis 90° (PERKIN, RÂY, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2097), beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 145° oder beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Benzol und folgenden Behandeln mit Aluminiumchlorid (PF., O.).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 45° (PERKIN, RÂY, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2097).

Resorcin-bis-[γ-cyan-propyläther] $C_{14}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(O\cdot [CH_2]_3\cdot CN)_2$. *B.* Beim Kochen von Resorcin-bis-[γ-jod-propyläther] mit Natriumcyanid in verd. Alkohol (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 535). — Krystalle. F: 31—32°. Kp_7: 236—237°.

2-Oxy-3-[3-methoxy-phenoxy]-propan-dicarbonsäure-(1.2), γ-[3-Methoxy-phenoxy]-citramalsäure $C_{12}H_{14}O_7 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Oxy-γ-[3-methoxy-phenoxy]-β-cyan-buttersäure-äthylester mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure (PFEIFFER, WILLEMS, *B.* **62**, 1246). — Bräunliche, zähe Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. — $CaC_{12}H_{12}O_7$. Pulver. Schwer löslich in heißem Wasser.

β-Oxy-γ-[3-methoxy-phenoxy]-β-cyan-buttersäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von γ-[3-Methoxy-phenoxy]-acetessigsäure-äthylester in wenig Äther mit Blausäure und einigen Tropfen konzentrierter wäßriger Kaliumcyanid-Lösung (PFEIFFER, WILLEMS, *B.* **62**, 1246). — Hellgelbes, zähes Öl. Ist in kleinen Mengen in Gegenwart von Spuren Schwefelsäure unter stark vermindertem Druck unzersetzt destillierbar.

γ-[3-Methoxy-phenoxy]-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methoxy-phenoxyessigsäure-äthylester mit Bromessigsäure-äthylester und amalgamiertem Zink (PFEIFFER, WILLEMS, *B.* **62**, 1245). — Öl. $Kp_{0,2}$: 176°. — $Cu(C_{13}H_{15}O_5)_2$. Grüne Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 121°. Schwer löslich in Ligroin, löslich in Benzol und Alkohol.

[3-Methoxy-phenoxyacetyl]-malonsäure-dimethylester $C_{14}H_{16}O_7 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Methoxy-phenoxyacetylchlorid und Natrium-malonsäuredimethylester in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (PFEIFFER, WILLEMS, *B.* **62**, 1247). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 55—56°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol. Leicht löslich in wäßr. Alkalien. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung und entfärbt Bromwasser sofort.

Resorcin-bis-[γ-n-amylamino-propyläther] $C_{22}H_{40}O_2N_2 = C_6H_4(O \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Resorcin-bis-[γ-jod-propyläther] mit n-Amylamin allein auf 95—110° oder in Toluol-Lösung auf 100° (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 534). — Blaßgelbes Öl. Kp_{10}: 249—252°. — $C_{22}H_{40}O_2N_2 + 2HCl$. Schuppen (aus Alkohol + konz. Salzsäure). F: 287° (unter Dunkelfärbung).

[δ-Amino-butyl]-[3-oxy-phenyl]-äther, Resorcin-mono-[δ-amino-butyläther] $C_{10}H_{15}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$. *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen von Resorcin-bis-[δ-amino-butyläther]-monohydrochlorid unter 7 mm Druck auf 160—265° (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 535). — Krystalle (aus Benzol und Alkohol). F: 119—119,5°. Kp_8: 198—204°. — $C_{10}H_{15}O_2N + HCl$. Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 159—161°.

Resorcin-bis-[δ-amino-butyläther] $C_{14}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4(O \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Resorcin-bis-[γ-cyan-propyläther] mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 535). — Öl. Kp_7: 208—209°. Färbt sich beim Aufbewahren braun. D_{20}^{20}: 1,0589. n_D^{20}: 1,5315. — Das Monohydrochlorid liefert beim Erhitzen unter 7 mm Druck hauptsächlich Resorcin-mono-[δ-amino-butyläther]-hydrochlorid sowie Resorcin und Pyrrolidinhydrochlorid. — $C_{14}H_{24}O_2N_2 + HCl$. Prismen. F: 233—234°. — $C_{14}H_{24}O_2N_2 + 2HCl$. Plättchen (aus Benzol und Alkohol). F: 248—249°.

Tri-m-phenylen-diphosphat $C_{18}H_{12}O_8P_2 = C_6H_4\left(O \cdot PO{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_4\right)_2$. *B.* Aus Resorcin und Phosphoroxychlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in o-Dichlor-benzol anfangs bei 40—60°, zuletzt bei 120—140° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 367954; *C.* **1923** II, 915; *Frdl.* **14**, 695). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°. Praktisch unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Substitutionsprodukte des Resorcins.

4-Chlor-resorcin $C_6H_5O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt dem H 819 beschriebenen x-Chlor-resorcin von REINHARD (*J. pr.* [2] **17**, 322) zu (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 60). — Darstellung aus Resorcin und Sulfurylchlorid in absol. Äther: FABRE; KOLTHOFF, LAUER, SUNDE, *Am. Soc.* **51**, 3274. — F: 89° (FA.). Kp_{6-7}: 131° (K., L., S.). — Gibt bei der Umsetzung mit Isoamylnitrit in Natriummethylat-Lösung unter Kühlung und folgenden Einw. von verd. Schwefelsäure 4-Chlor-2-nitroso-resorcin (Syst. Nr. 771) (FA., *A. ch.* [9] **18**, 71). Beim Kochen mit Kaliumdicarbonat in Wasser entsteht 5-Chlor-2.4-dioxy-benzoesäure (FA., *A. ch.* [9] **18**, 79; SANDIN, MCKEE, *Am. Soc.* **57** [1935], 1077). Beim Erhitzen mit Äthyljodid und Natriummethylat-Lösung erhält man ein in Nadeln vom Schmelzpunkt 32,5° krystallisierendes Gemisch von 4-Chlor-resorcin-diäthyläther und 3-Chlor-2-äthoxy-1-äthyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6) sowie 3-Chlor-2-äthoxy-1.1-diäthyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6) (FA., *A. ch.* [9] **18**, 60, 61).

OH
.OH
Cl

5-Chlor-resorcin $C_6H_5O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 5-Chlor-resorcin-monomethyläther mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,6) (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2827). — Nadeln (durch Sublimation im Vakuum), F: 117°; nimmt an der Luft rasch Wasser auf unter Bildung eines aus Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 67° krystallisierenden Monohydrats. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Reduziert siedende Fehlingsche Lösung. Gibt mit Eisenchlorid eine blaustichig purpurrote Färbung.

5-Chlor-resorcin-monomethyläther, 5-Chlor-3-oxy-anisol $C_7H_7O_2Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-3-amino-anisol durch Diazotieren und Verkochen mit verd. Schwefelsäure (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2826). — Nadeln (aus Petroläther oder Wasser). F: 99°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Eisessig. — Die Lösung in verd. Natronlauge gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure bei 0° 5-Chlor-4-nitroso-resorcin-1-methyläther (Syst. Nr. 771) (H., W., *Soc.* **1928**, 330). Bei der Einw. von Natriumnitrat und verd. Schwefelsäure bei 100° entstehen geringe Mengen 5-Chlor-4-nitro-resorcin-1-methyläther (H., W., *Soc.* **1928**, 331). — Reduziert siedende Fehlingsche Lösung sehr langsam (H., W., *Soc.* **1926**, 2826). Gibt mit Eisenchlorid eine schwache blaustichige Rosafärbung (H., W., *Soc.* **1926**, 2826).

4.6-Dichlor-resorcin $C_6H_4O_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel (vgl. H 820; E I 403). Das von REINHARD, *J. pr.* [2] **17**, 328 als x.x-Dichlor-resorcin beschriebene Präparat war ein Gemisch von 4-Chlor-resorcin und 4.6-Dichlor-resorcin (WEISS, KRATZ, *M.* **51**, 390). — *B.* Man erhitzt das nach REINHARD aus Resorcin und Sulfurylchlorid erhaltene Gemisch zum Schmelzen und versetzt es mit 1 Mol Sulfurylchlorid (W., K., *M.* **51**, 395). — Krystalle (durch Sublimation). F: 108—109°.

Tetrachlorresorcin $C_6H_2O_2Cl_4 = C_6Cl_4(OH)_2$ (H 820). F: 140° (FRIES, HARTMANN, *B.* **54**, 199).

2-Brom-resorcin $C_6H_5O_2Br$, Formel I. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-2.4-dioxy-benzoesäure mit Wasser (RICE, *Am. Soc.* **48**, 3127). — Nadeln (aus Chloroform). F: 102,5°.

4-Brom-resorcin $C_6H_5O_2Br$, Formel II. Ist die H 821 als 2(oder 4)-Brom-resorcin beschriebene Verbindung (RICE, *Am. Soc.* **48**, 3128). — *B.* Beim Kochen von 4-Brom-resorcin-1(oder 3)-benzoat (E I **9**, 72) mit Alkohol und konz. Salzsäure (FRIES, *A.* **404** [1914], 61). Bei längerem Erhitzen von 5-Brom-2-oxy-4-methoxy-benzoesäure mit gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° (FRIES, SAFTIEN, *B.* **59**, 1249). Beim Diazotieren von 6-Brom-3-amino-phenol mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure, Eintragen in Eiswasser und folgenden Kochen (FR., S.). — *Darst.* Durch 24-stdg. Kochen von 5-Brom-2.4-dioxy-benzoesäure mit Wasser (RICE, *Am. Soc.* **48**, 3128; SANDIN, MCKEE, *Org. Synth.* **17** [1937], 23). — Krystalle. F: 91° (FR., S.), 103° (RICE). Kp_{12}: 150° (FR., S.). — Gibt bei der Einw. von Acetessigester und Schwefelsäure 6-Brom-7-oxy-4-methyl-cumarin (E I **18**, 309) (FRIES).

I. II. III. IV. V. VI.

4-Brom-resorcin-1-methyläther, 4-Brom-3-oxy-anisol $C_7H_7O_2Br$, Formel III. *B.* Aus 4-Brom-resorcin und Dimethylsulfat in alkal. Lösung, neben 4-Brom-resorcin-dimethyläther (RICE, *Am. Soc.* **48**, 3128). — Kp_{25}: 152°.

4-Brom-resorcin-3-methyläther, 6-Brom-3-oxy-anisol $C_7H_7O_2Br$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-2-oxy-4-methoxy-benzoesäure mit Wasser (RICE, *Am. Soc.* **48**, 3129). — Nadeln (aus Benzol). F: 84°. Im Vakuum destillierbar. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

4-Brom-resorcin-dimethyläther $C_8H_9O_2Br = C_6H_3Br(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Brom-resorcin und Dimethylsulfat in alkal. Lösung, neben 4-Brom-resorcin-1-methyläther (RICE, *Am. Soc.* **48**, 3128). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp_{18}: 135°. — Liefert beim Behandeln mit aktiviertem Magnesium in absol. Äther und folgenden Einleiten von Kohlendioxyd Resorcindimethyläther und 2.4-Dimethoxy-benzoesäure.

2 (oder 4-Brom)-resorcin-dipropyläther $C_{12}H_{17}O_2Br = C_6H_3Br(O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 821). F: 81° (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 534).

5-Brom-resorcin $C_6H_5O_2Br$, Formel V auf S. 819. *B.* Durch Kochen von 5-Brom-3-oxy-anisol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,6) (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2827). — Nadeln (aus Benzol), F: 87°; Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser), F: ca. 79°. Im Vakuum sublimierbar. — Reduziert siedende Fehlingsche Lösung. Gibt mit Eisenchlorid eine blaustichig purpurrote Färbung.

5-Brom-resorcin-monomethyläther, 5-Brom-3-oxy-anisol $C_7H_7O_2Br = C_6H_3Br(OH)(O\cdot CH_3)$. *B.* Aus 5-Brom-3-amino-anisol durch Diazotieren und Verkochen mit verd. Schwefelsäure (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2826). — Nadeln (aus Wasser). F: 102°. — Reduziert siedende Fehlingsche Lösung sehr langsam. Gibt mit Eisenchlorid eine schwache blaustichige Rosafärbung.

2.4-Dibrom-resorcin-3-methyläther, 2.6-Dibrom-3-oxy-anisol $C_7H_6O_2Br_2$, Formel VI auf S. 819. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 2.4-Dibrom-resorcin (H 821) in alkal. Lösung, neben 2.4-Dibrom-resorcin-dimethyläther (RICE, *Am. Soc.* **48**, 3129). — Kp_{24}: 160°.

2.4-Dibrom-resorcin-dimethyläther $C_8H_8O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{18}: 155° (RICE, *Am. Soc.* **48**, 3129).

4.5-Dibrom-resorcin-3-methyläther, 5.6-Dibrom-3-oxy-anisol $C_7H_6O_2Br_2$, Formel VII. *B.* Beim Diazotieren von 5.6-Dibrom-3-amino-anisol in verd. Schwefelsäure und folgenden Erhitzen auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **56**, 1875). — Braune Krystalle (aus Aceton). F: 108°. — Wird durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure nicht verseift; beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entstehen harzige Produkte.

VII. VIII. IX. X.

4.6-Dibrom-resorcin $C_6H_4O_2Br_2$, Formel VIII (H 821). *B.* Aus Resorcin beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (KOHN, LÖFF, *M.* **45**, 592) oder mit Pyridin-dibromid-hydrobromid in Eisessig (ROSENMUND, KUHNHENN, *B.* **56**, 1267), in geringer Menge auch bei der Einw. von Brom in Sodalösung (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 158; *C.* **1928** II, 767). — Nadeln (aus Benzol). F: 110—112° (KOHN, LÖFF; RO., KU.), 115° (RICE, *Am. Soc.* **48**, 3127). Schwer löslich in Benzol (T.). — Geschwindigkeit der Bromabspaltung durch Zinn(II)-chlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure bei 70°: SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 2851, 2856. Gibt mit Chlorkalk eine violette Färbung, die bald in Rot und Gelb übergeht (RO., KU.).

4.6-Dibrom-resorcin-dimethyläther $C_8H_8O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(O\cdot CH_3)_2$. Diese Konstitution kommt der H 821 als x.x-Dibrom-resorcindimethyläther beschriebenen Verbindung zu (KOHN, LÖFF, *M.* **45**, 590). — *B.* Aus 4.6-Dibrom-resorcin durch Einw. von Dimethylsulfat und Kalilauge (K., L., *M.* **45**, 593) oder durch Behandlung der Natriumverbindung mit Methyljodid (RICE, *Am. Soc.* **48**, 3127). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138° (K., L.; R.). — Liefert mit überschüssigem Brom 2.4.6-Tribrom-resorcin-dimethyläther (K., L.). Reagiert nicht mit aktiviertem Magnesium in Benzol und Äther (R.).

4.6-Dibrom-resorcin-diacetat $C_{10}H_8O_4Br_2 = C_6H_2Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4.6-Dibrom-resorcin mit Acetanhydrid und Pyridin (ROSENMUND, KUHNHENN, *B.* **56**, 1267). Beim Kochen von 2.4.6-Tribrom-resorcin mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 228). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 94° (KOHN, PF.), 96,5—97° (R., KU.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Äther und Benzol (R., KU.).

2.4.6-Tribrom-resorcin $C_6H_3O_2Br_3$, Formel IX (H 822; E I 403). *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tribrom-resorcindimethyläther mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig (KOHN, LÖFF, *M.* **45**, 594). Beim Erhitzen von 2.4-Dioxy-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Brom (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 311). Beim Schütteln von Resorcin-sulfonsäure-(4) mit überschüssigem Brom in Wasser (DATTA, BH., *Am. Soc.* **43**, 309). — Darstellung durch Bromierung von Resorcin in Chloroform: DAVIS, HILL, *Am. Soc.* **51**, 501. — F: 111° (DAVIS, HILL), 112° (DATTA, BH.). — Die Lösung in Benzol liefert bei der Oxydation mit wäßr. Chromsäure-Lösung als Hauptprodukt Rhodobromresochinon $C_{12}H_3O_4Br_5$ (Syst. Nr. 802), geringe Mengen einer Verbindung $C_{12}H_2O_4Br_8$ (Formel X; Syst. Nr. 718) und sehr geringe Mengen Hexabromresochinon (Syst. Nr. 719) (DAVIS, HILL). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig 4.6-Dibrom-resorcin-diacetat (KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 228).

2.4.6-Tribrom-resorcin-monomethyläther $C_7H_5O_2Br_3 = HO\cdot C_6HBr_3\cdot O\cdot CH_3$ (H 822; E I 403). Gibt mit Kaliumnitrit und Eisessig 2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin-1-methyläther (KOHN, LÖFF, *M.* **45**, 594).

2.4.6-Tribrom-resorcin-dimethyläther $C_8H_7O_2Br_3 = C_6HBr_3(O\cdot CH_3)_2$ (E I 403). *B.* Aus 4.6-Dibrom-resorcin-dimethyläther und überschüssigem Brom (KOHN, LÖFF, *M.* **45**, 593). In sehr geringer Menge aus 2.4.6-Tribrom-resorcin, Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge unter Zugabe von $Na_2S_2O_4$ (K., L., *M.* **45**, 594). Beim Behandeln von 2.4.6-Tribrom-resorcin-monomethyläther mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge (K., L.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 69°.

5-Chlor-2.4.6-tribrom-resorcin $C_6H_2O_2ClBr_3$, Formel XI. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-2.4.6-tribrom-3-oxy-anisol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,6) (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2827). — Wasserhaltige(?) Nadeln (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 143°.

5-Chlor-2.4.6-tribrom-resorcin-monomethyläther, 5-Chlor-2.4.6-tribrom-3-oxy-anisol $C_7H_4O_2ClBr_3 = HO\cdot C_6ClBr_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus nicht näher beschriebenem 5-Chlor-2.4.6-tribrom-3-amino-anisol beim Diazotieren und Verkochen (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2826). — Nadeln (aus Eisessig). F: 110°.

Tetrabromresorcin $C_6H_2O_2Br_4 = C_6Br_4(OH)_2$ (H 822). An einem Präparat unbekannter Herkunft stellten HODGSON, WIGNALL (*Soc.* **1926**, 2827) den Schmelzpunkt 212° fest, während HELLER, Mitarb., *J. pr.* [2] **129** [1931], 230 in Übereinstimmung mit älteren Angaben den Schmelzpunkt 167° fanden.

XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.
OH; Br, Br; Cl, OH; Br	OH; OH; I	OH; I, OH	OH; Br, Br; I, OH; Br	O·CH₃; Br, Br; I, OH; Br	OH; I; OH; I

Monomethyläther, 2.4.5.6-Tetrabrom-3-oxy-anisol $C_7H_4O_2Br_4 = HO\cdot C_6Br_4\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln (aus Eisessig). F: 120° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2826).

4-Jod-resorin $C_6H_5O_2I$, Formel XII. Diese Konstitution kommt dem x-Jod-resorcin von STENHOUSE, *A.* **171**, 311 (H **6**, 822) zu; die Verbindung konnte aber nach der Methode von STENHOUSE nicht erhalten werden (NICOLET, SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 1798). — *B.* Aus 4-Chlormercuri-resorcin und Jod (N., S.). — F: 67°. — Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Jod ab. Geschwindigkeit der Jodabspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure, Eisessig und Zinn(II)-chlorid auf dem Wasserbad: N., S.

5-Jod-resorcin $C_6H_5O_2I$, Formel XIII. *B.* Beim Kochen von 5-Jod-3-oxy-anisol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,6) (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2827). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Benzol). F: 92,3°; schmilzt nach Sublimation im Vakuum zwischen 105° und 113°. — Reduziert siedende Fehlingsche Lösung. Gibt mit Eisenchlorid eine blaustichig purpurrote Färbung.

5-Jod-resorcin-monomethyläther, 5-Jod-3-oxy-anisol $C_7H_7O_2I = HO\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Diazotieren von 5-Jod-3-amino-anisol in verd. Schwefelsäure und Verkochen mit verd. Schwefelsäure (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2826). — Nadeln (durch Sublimation). F: 90°. Fast unlöslich in Wasser oder Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Gibt mit Eisenchlorid eine schwache blaustichige Rosafärbung. Reduziert siedende Fehlingsche Lösung sehr langsam.

2.4.6-Tribrom-5-jod-resorcin $C_6H_2O_2Br_3I$, Formel XIV. Nadeln (aus Eisessig). F: 214° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2827).

Monomethyläther, 2.4.6-Tribrom-5-jod-3-oxy-anisol $C_7H_4O_2Br_3I$, Formel XV. Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 125° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2826).

4.6-Dijod-resorcin $C_6H_4O_2I_2$, Formel XVI. *B.* Aus Resorcin und Jodmonochlorid in 20%iger Salzsäure (NICOLET, SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 1798). Neben anderen Produkten aus Resorcin und Jod bei Gegenwart von Bleioxyd in Äther (N., S.). — Krystalle (aus Benzol). F: 145° (N., S.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, löslich in Chloroform und heißem Wasser, fast unlöslich in Ligroin (N., S.). — Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Jod ab (N., S.). Geschwindigkeit der Jodabspaltung durch Salzsäure, Eisessig und Zinn(II)-chlorid auf dem Wasserbad: N., S.; durch Zinn(II)-chlorid und wäßrig-alkoholische Salzsäure bei 70°: SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 2851.

4.6-Dijod-resorcin-dimethyläther $C_8H_8O_2I_2 = C_6H_2I_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Jod auf Resorcindimethyläther bei Gegenwart von Quecksilber(II)-oxyd in Alkohol (LUND, *Am. Soc.* **49**, 1348). — F: 202°.

2.4.6-Trijod-resorcin $C_6H_3O_2I_3$, s. nebenstehende Formel (H 823). *B.* Beim Behandeln von Resorcin mit dem Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäure-chloramids und Kaliumjodid-Lösung (ROBERTS, *Soc.* **123**, 2709). — F: 154°. — Oxydation des Kaliumsalzes mit p-Toluolsulfonsäure-chloramid oder -bromamid und Kaliumjodid-Lösung bei 60°: R.

OH; I; I; OH; I

2-Nitro-resorcin $C_6H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel (H 823; E I 404). Rote Krystalle. F: 83,5° (GILBERT, LAXTON, PRIDEAUX, *Soc.* **1927**, 1300), 84,4° (JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **13**, 273; *C.* **1925** II, 524). Thermische Analyse des Systems mit Campher: JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **13**, 273, 768; *C.* **1925** II, 523, 524. Saure Lösungen sind gelb; die Lösungen färben sich bei p_H 5,34 dunkler, bei p_H 7,6 rötlichbraun, bei höherem p_H stumpf braun (LAXTON, PRIDEAUX, RADFORD, *Soc.* **127**, 2501). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25°: $1,59 \times 10^{-6}$ (aus der Leitfähigkeit) (G., L., P., *Soc.* **1927**, 2301). Zur colorimetrischen Bestimmung der Dissoziationskonstanten vgl. L., PR., R. Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes: G., L., P. — 2-Nitro-resorcin gibt beim Erwärmen mit Quecksilber(II)-oxyd in Wasser und folgenden Behandeln mit 10%iger Salzsäure 2-Nitro-4-chlormercuri-resorcin, beim Erwärmen mit Quecksilber(II)-acetat in heißem Wasser 2-Nitro-4-acetoxymercuri-resorcin (RAIZISS, PROSKOURIAKOFF, *Am. Soc.* **44**, 791). Bei der Umsetzung mit Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester in Natriumäthylat-Lösung entstehen 3.3′(oder 4.4′)-Dinitro-2.4.2′.4′(oder 3.5.3′.5′)-tetraoxy-diphenyl und 8-Nitro-7-oxy-cumarin vom Schmelzpunkt 228° (WEISS, KRATZ, *M.* **51**, 391; vgl. CHAKRAVARTI, GHOSH, *J. indian chem. Soc.* **12**, 793; *C.* **1936** II, 82).

OH; NO_2; OH

4-Nitro-resorcin $C_6H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel (H 823; E I 404). Darstellung durch Oxydation von 4-Nitroso-resorcin mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung vgl. GILBERT, LAXTON, PRIDEAUX, *Soc.* **1927**, 2301. — Schmilzt wasserhaltig bei 82°, wasserfrei bei 115°. Ist in saurer Lösung farblos, wird bei p_H 9—10 gelb. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25°: $1,04 \times 10^{-6}$ (aus der Leitfähigkeit), der 2. Stufe k_2 bei 25°: $1,55 \times 10^{-9}$ (colorimetrisch) (G., L., P.; vgl. *Landolt-Börnst.* E II, 1089).

OH; OH; NO_2

4-Nitro-resorcin-1-methyläther, 4-Nitro-3-oxy-anisol $C_7H_7O_4N = (O_2N)^4C_6H_3(OH)^3(O \cdot CH_3)^1$ (H 824). *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Resorcinmonomethyläther in Eisessig unterhalb 0°, neben wenig 4-Nitro-resorcin-3-methyläther (HODGSON, CLAY, *Soc.* **1929**, 2777). Durch Erhitzen von 3-Chlor-4-nitro-anisol mit Ammoniak im Rohr, Diazotieren des erhaltenen 4-Nitro-3-amino-anisols in verd. Schwefelsäure und nachfolgendes Verkochen (H., CL.). Durch Oxydation von 4-Nitroso-resorcin-1-methyläther (Syst. Nr. 771) mit verd. Salpetersäure oder mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von etwas Eisen(II)-sulfat-Lösung und Stehenlassen mit 20%iger Natronlauge (H., CL.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 95°.

4-Nitro-resorcin-3-methyläther, 6-Nitro-3-oxy-anisol $C_7H_7O_4N = (O_2N)^4C_6H_3(OH)^1(O \cdot CH_3)^3$ (H 824). *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Nitro-resorcin-1-methyläther bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Resorcinmonomethyläther in Eisessig unterhalb 0° (HODGSON, CLAY, *Soc.* **1929**, 2778). Durch Erhitzen von 5-Nitro-2-oxy-4-methoxy-benzoesäure im Rohr auf 160—170° (RAO, SRIKANTIA, IYENGAR, *Soc.* **127**, 557). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (RAO, SR., IY.), 144° (H., CL.).

4-Nitro-resorcin-dimethyläther, 4-Nitro-1.3-dimethoxy-benzol $C_8H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ (H 824; E I 404). *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-resorcin-1-methyläther mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Xylol auf 140° (HODGSON, CLAY, *Soc.* **1929**, 2778). — F: 74° (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1928**, 163).

5-Nitro-resorcin-dimethyläther, 5-Nitro-1.3-dimethoxy-benzol $C_8H_9O_4N$, Formel I (H 825). Zur Bildung durch Methylierung von 5-Nitro-resorcinmonomethyläther vgl. OAKESHOTT, PLANT, *Soc.* **1927**, 488.

I. $O \cdot CH_3$; O_2N; $O \cdot CH_3$ II. $O \cdot CH_3$; NO_2; Cl; $O \cdot CH_3$ III. $O \cdot CH_3$; Cl; OH; NO_2 IV. $O \cdot CH_3$; Cl; $O \cdot CH_3$; NO_2

5-Chlor-2-nitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_8O_4NCl$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dichlor-2-nitro-anisol mit der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1928**, 331). — Nadeln (aus Methanol). F: 171°.

5-Chlor-4-nitro-resorcin-1-methyläther, 5-Chlor-4-nitro-3-oxy-anisol $C_7H_6O_4NCl$, Formel III. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Natriumnitrat und verd.

Schwefelsäure auf 5-Chlor-resorcin-1-methyläther bei 100° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1928**, 331). Beim Erwärmen von 5-Chlor-4-nitroso-resorcin-1-methyläther (Syst. Nr. 771) mit Kaliumferricyanid in verd. Kalilauge auf 60° (H., W., *Soc.* **1928**, 330). — Hell goldgelbe Nadeln (aus verd. Methanol). F: 105°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äther, Benzol und Eisessig. — Gibt mit Schwefelsäure eine rote Färbung. Löst sich in verd. Natronlauge unter Orangefärbung.

5-Chlor-4-nitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_8O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_2Cl(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dichlor-4-nitro-anisol mit der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1928**, 331). Aus 5-Chlor-4-nitro-resorcin-1-methyläther und überschüssigem Dimethylsulfat in Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Xylol (H., W.). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 123°.

6-Chlor-4-nitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_8O_4NCl$, Formel IV auf S. 822 (H 825). *B.* Beim Kochen von 2.5-Dichlor-1.4-dinitro-benzol mit 2 Mol Natriummethylat-Lösung (HOLLEMAN, *R.* **39**, 460). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128°.

2-Brom-5-nitro-resorcin $C_6H_4O_4NBr$, Formel V. *B.* Neben anderen Produkten beim Diazotieren von 2-Brom-5-nitro-3-amino-phenol in Schwefelsäure und folgenden Erwärmen (HELLER, *B.* **56**, 1875). — Orangegelbe Nadeln (aus Essigester und Petroläther). F: 201° (Zers.). Sehr schwer löslich in Ligroin, schwer in Benzol und Chloroform, leicht in den übrigen Lösungsmitteln. — Gibt mit Eisenchlorid eine vorübergehende Violettfärbung.

V. (OH; Br; OH; O_2N) VI. (OH; Br; Br; OH; NO_2) VII. ($O\cdot CH_3$; Br; Br; OH; NO_2) VIII. (OH; NO_2; OH; NO_2)

2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin $C_6H_3O_4NBr_2$, Formel VI (H 826; E I 404). *B.* Beim Kochen von 2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin-1-methyläther mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) in Eisessig (KOHN, LÖFF, *M.* **45**, 595). — Braune Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 146°.

2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin-1-methyläther, 2.6-Dibrom-4-nitro-3-oxy-anisol $C_7H_5O_4NBr_2$, Formel VII. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-resorcin-monomethyläther und Kaliumnitrit in Eisessig (KOHN, LÖFF, *M.* **45**, 594). Durch teilweise Methylierung von 2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin (RAO, SRIKANTIA, IYENGAR, *Soc.* **1929**, 1580). Beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-2-oxy-4-methoxy-benzaldehyd mit Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (RAO, SR., IY.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128° (RAO, SR., IY.), 122° (K., L.). — Das Kaliumsalz und das Natriumsalz sind gelb, das Silbersalz ist rot; alle drei Salze sind schwer löslich in Wasser (K., L.).

2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_7O_4NBr_2 = O_2N\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)_2$ (H 826). *B.* Durch Methylierung von 2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin-1-methyläther mit Methyljodid (RAO, SRIKANTIA, IYENGAR, *Soc.* **1929**, 1581). — F: 81°.

2.4-Dinitro-resorcin $C_6H_4O_6N_2$, Formel VIII (H 827; E I 404). *B.* Beim Kochen von 3-Fluor-2.4-dinitro-phenol und 3-Fluor-2.6-dinitro-phenol (HODGSON, NIXON, *Soc.* **1928**, 1882) und von 3-Brom-2.4-dinitro-phenol und 3-Brom-2.6-dinitro-phenol (Ho., MOORE, *Soc.* **1926**, 160) mit Natronlauge. Zur Bildung durch Oxydation von 2.4-Dinitroso-resorcin mit Salpetersäure vgl. GILBERT, LAXTON, PRIDEAUX, *Soc.* **1927**, 2297; BORSCHE, FESKE, *B.* **61**, 698. Beim Kochen von 2.4-Dinitro-phenylen-diamin-(1.3) mit Natronlauge (Ho., M.). — Krystalle (aus Wasser). F: 147—148° (Bo., F.), 146° (Ho., M.), 142° (GI., LA., PR.). Thermische Analyse des Systems mit Campher: JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **13**, 275, 768; *C.* **1925** II, **523**, **524**. Ist in saurer Lösung farblos, wird bei p_H 6,65 gelb (GI., LA., PR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_1 bei 25°: $8,85\times 10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit) (GI., LA., PR.).

Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid, konz. Salzsäure und Eisessig bei 40—70° und nachfolgenden Acetylierung mit Acetanhydrid und Natriumacetat-Lösung 4-Nitro-2-acetamino-resorcin (HELLER, LINDNER, GEORGI, *B.* **56**, 1870). Gibt bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid und Pyridin [2.x-Dinitro-3-oxy-phenyl]-pyridinium-p-toluolsulfonat und N-[2.x-Dinitro-3-oxy-phenyl]-pyridiniumbetain (Syst. Nr. 3051) (BORSCHE, FESKE, *B.* **61**, 698). — $KC_6H_3O_6N_2$ + aq. Gelbe Nadeln (aus wäßr. Lösungsmitteln). Geht beim Trocknen oder beim Erwärmen mit Essigester und Versetzen mit Petroläther in eine dunkelrote, wasserfreie Form über (H., L., G., *B.* **56**, 1870 Anm.). Explodiert beim Erhitzen.

2.4-Dinitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$ (H 827; E I 404). *B.* Aus 4-Chlor-1.2.3-trinitro-benzol und 2 Mol Natriummethylat-Lösung (VAN DE VLIET, *R.* **43**, 624). — F: 72°.

4.6-Dinitro-resorcin $C_6H_4O_6N_2$, s. nebenstehende Formel (H 828; E I 405). *B.* Beim Kochen von 4.6-Dijod-1.3-dinitro-benzol mit Alkalilaugen oder Alkalicarbonat-Lösungen (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1927**, 631). Beim Kochen von 5-Jod-2.4-dinitro-phenol mit Kalilauge (Ho., Moo.). — *Darst.* Durch Behandlung von Resorcindiacetat mit Salpetersäure (D: 1,48) bei 10—15° (MUKERJI, *Soc.* **121**, 545; BORSCHE, FESKE, *B.* **61**, 700 Anm. 16). — Gelbe Prismen. F: 214,5° (GILBERT, LAXTON, PRIDEAUX, *Soc.* **1927**, 2298), 214—215° (B., F.). Bei 25° (?) lösen sich 0,12 g in 100 cm³ Alkohol (LAXTON, PRIDEAUX, RADFORD, *Soc.* **127**, 2501), 0,0781 g in 1 l Wasser (GI., L., PR.). Die Lösungen sind unterhalb p_H 3,1 farblos, oberhalb p_H 3,1 gelb (L., PR., R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_1 bei 25°: $1{,}05\times10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit) (GI., L., PR.), $6{,}0\times10^{-5}$ (colorimetrisch) (L., PR., R.). Elektrische Leitfähigkeit des Mononatriumsalzes: GI., L., PR. — Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol p-Toluolsulfochlorid und 1 Mol Diäthylanilin auf dem Wasserbad und folgenden Zersetzen mit verd. Salzsäure 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und 5.5'-Dichlor-2.4.2'.4'-tetranitro-diphenyläther (BORSCHE, FESKE, *B.* **61**, 701). Gibt beim Behandeln mit Pyridin und p-Toluolsulfochlorid N-[4.6-Dinitro-3-oxy-phenyl]-pyridiniumbetain (Syst. Nr. 3051) (B., F.).

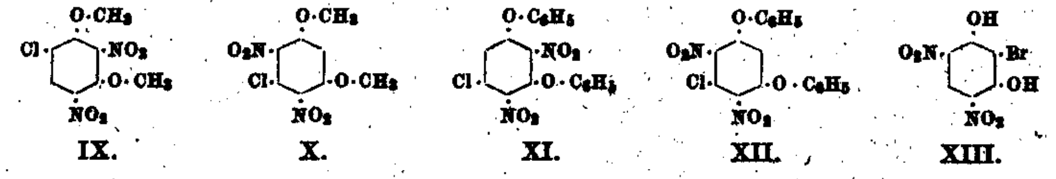
4.6-Dinitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$ (H 828; E I 405). *B.* Durch Einw. von 2 Mol Natriummethylat-Lösung auf 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (HOLLEMAN, *R.* **39**, 457) oder auf 5-Chlor-1.2.4-trinitro-benzol (VAN DE VLIET, *R.* **43**, 623; GIUA, *G.* **51**, 312), von überschüssiger Natriummethylat-Lösung auf 5-Brom-1.2.4-trinitro-benzol (GIUA, *G.* **51** I, 310) oder von 1 Mol Natriummethylat-Lösung auf 5-Chlor-2.4-dinitro-anisol (H.) bei Siedetemperatur. — F: 157° (H.), 155° (VAN DE VL.), 154—155° (GIUA). Löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Aceton, sehr schwer löslich in Petroläther (GIUA). — Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Hydroxylamin in Natriumäthylat-Lösung 4.6-Dinitro-3-hydroxylamino-anisol (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 816).

4.6-Dinitro-resorcin-diäthyläther, 4.6-Dinitro-1.3-diäthoxy-benzol $C_{10}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 829). *B.* Beim Erwärmen von 5-Chlor-2.4-dinitro-phenetol mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (LOBANG, *R.* **47**, 188).

4.6-Dinitro-resorcin-diphenyläther $C_{18}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_2(O\cdot C_6H_5)_2$ (H 829). *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit Phenol und Natrium auf dem Wasserbad (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 818). — Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Hydroxylamin in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad 4.6-Dinitro-3-hydroxylamino-diphenyläther und wenig 4.6-Dinitro-1.3-dihydroxylamino-benzol.

5-Chlor-2.4-dinitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_7O_6N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (VAN RIJN, *R.* **45**, 259). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. — Beim Eintragen in gekühlte Salpetersäure (D: 1,52) entsteht 5-Chlor-2.4.6-trinitro-resorcin-dimethyläther. Gibt beim Erhitzen mit Anilin und wenig Alkohol im Rohr auf 100° 2.4-Dinitro-5-anilino-resorcin-dimethyläther.

6-Chlor-2.4-dinitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_7O_6N_2Cl$, Formel IX. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.5-Trichlor-1.3-dinitro-benzol mit 2 Mol Natriummethylat in Methanol auf dem Wasserbad (HÜFFER, *R.* **40**, 464). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70°.



5-Chlor-4.6-dinitro-resorcin-dimethyläther $C_8H_7O_6N_2Cl$, Formel X. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (SCHLUBACH, MERGENTHALER, *B.* **58**, 2735; VAN RIJN, *R.* **45**, 258). — Hellgelbe Prismen (aus Chloroform), gelbe Krystalle (aus Aceton). F: 218° (VAN R.), 220° (SCH., M.). Unlöslich in Wasser, Benzol, Alkohol und Methanol, ziemlich leicht löslich in Aceton (VAN R.). — Liefert beim Eintragen in gekühlte Salpetersäure (D: 1,52) (VAN R.) oder beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure 5-Chlor-2.4.6-trinitro-resorcin-dimethyläther (SCH., M.). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin im Rohr auf 135° 4.6-Dinitro-5-anilino-resorcin-dimethyläther (VAN R.).

5-Chlor-2.4 (oder 4.6)-dinitro-resorcin-diphenyläther $C_{18}H_{11}O_6N_2Cl$, Formel XI oder XII auf S. 824. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol mit 2 Atomen Natrium und überschüssigem Phenol auf dem Wasserbad (BORSCHE, TRAUTNER, *A.* **447**, 10). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°.

2-Brom-4.6-dinitro-resorcin $C_6H_3O_6N_2Br$, Formel XIII auf S. 824 (H 829; E I 405). *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-5-nitro-2.4-dioxy-benzoesäure mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad (RICE, *Am. Soc.* **48**, 3130). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 189—191°.

2.4.6-Trinitro-resorcin, Styphninsäure $C_6H_3O_8N_3$, s. nebenstehende Formel (H 830; E I 405). *B.* Bei der Einw. von heißer konzentrierter Salpetersäure auf 5-Brom-2.4-dioxy-benzoesäure (RICE, *Am. Soc.* **48**, 3130) oder auf 4.6-Dioxy-isophthalsäure (HEMMELMAYR, MEYER, *M.* **46**, 155). Beim Kochen von Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin mit verd. Sodalösung (KNOWLES, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 247; *C.* **1920** IV, 725). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf Quebracho-Extrakt (EINBECK, JABLONSKI, *B.* **54**, 1086).

Darstellung durch Sulfurierung von Resorcin und nachfolgende Nitrierung nach MERZ, ZETTER (*B.* **12**, 681, 2037): BORSCHE, FESKE, *B.* **61**, 692; FRIEDERICH, D.R.P. 370957; *C.* **1923** II, 1153; *Frdl.* **14**, 427; vgl. auch MAJRICH, *Chem. Obzor* **2** [1927], 225.

Essigsäurehaltige Krystalle (aus Eisessig) (EINBECK, JABLONSKI, *B.* **54**, 1087). F: 173° bis 174° (KOHN, LÖFF, *M.* **45**, 611), 174—175° (BORSCHE, FESKE, *B.* **61**, 692), 175,5° (JEFREMOW, TICHOMIROWA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 290; *C.* **1927** I, 2628), 179—180° (EI., J., *B.* **54**, 1087; SPÄTH, SCHMIDT, *M.* **53/54**, 467). Im Hochvakuum sublimierbar (SP., SCH.). Färbt sich an der Luft intensiv gelb (EI., J.). D: 1,80 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 9). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 552,1 kcal/Mol (TOMIOKA, TAKAHASHI in *Landolt-Börnst.* E III, 2914). Bei 20—25° lösen sich ca. 13 g in 100 g Glykoldiacetat (TAYLOR, RINKENBACH, *Am. Soc.* **48**, 1309). Thermische Analyse der binären Systeme mit Campher: JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **13**, 277, 768; *C.* **1925** II, 523, 524; mit Anilin und 2-, 3- und 4-Nitro-anilin: JE., Ж. **59**, 391; *C.* **1928** I, 188; mit Tetryl (Methylpikrylnitramin): JEFREMOW, TICHOMIROWA. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit anisotropem und isotropem p.p'-Azoxy-anisol und p.p'-Azoxy-phenetol und ihre Beeinflussung durch ein Magnetfeld: SVEDBERG, *Ann. Phys.* [4] **49**, 445; *C.* **1916** I, 540; II, 211. Ionenbeweglichkeit in Methanol und Alkohol bei 25°: WALDEN, ULICH, *Ph. Ch.* **114**, 314; ULICH, *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924/26], 606.

Styphninsäure gibt beim Behandeln mit Brom in Wasser α.β.γ.γ.γ'.γ'-Hexabrom-α.γ.γ'-trinitro-isovaleriansäure und etwas Brompikrin (WIELAND, JUNG, *A.* **445**, 86). Liefert bei der Reduktion mit Titan(III)-chlorid in siedender salzsaurer Lösung im Kohlendioxyd-Strom quantitativ 2.4.6-Triamino-resorcin (RATHSBURG, *B.* **54**, 3183). Bei der Einw. von Pyridin und p-Toluolsulfochlorid entsteht das Betain des N-[2.4.6-Trinitro-3-oxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds $C_5H_5\overset{+}{N}\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot\overset{-}{O}$ (Syst. Nr. 3051) (BORSCHE, FESKE, *B.* **61**, 692).

Additionelle Verbindungen. Verbindung mit 1.2.5-Trimethyl-naphthalin $C_6H_3O_8N_3+C_{13}H_{14}$. Hellorangefarbene Krystalle. F: 131° (RUZICKA, STEIGER, SCHINZ, *Helv.* **9**, 975). — Verbindung mit 1.2.7-Trimethyl-naphthalin, Sapotalin-styphnat $C_6H_3O_8N_3+C_{13}H_{14}$. Gelbe Krystalle. F: 152—153° (RUZICKA, VAN VEEN, *R.* **48**, 1023), 153—154° (R., Mitarb., *A.* **471**, 37). — Verbindung mit 1-Methyl-7-isopropyl-naphthalin, Eudalin-styphnat $C_6H_3O_8N_3+C_{14}H_{16}$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (RUZICKA, CAPATO, HUYSER, *R.* **47**, 377), 119—120° (RUZICKA, MEYER, MINGAZZINI, *Helv.* **5**, 363; TAKAGI, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 514; S. 4; *C.* **1925** I, 1715). — Verbindung mit 7-Methyl-1-isopropyl-naphthalin $C_6H_3O_8N_3+C_{14}H_{16}$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 163—164° (RUZICKA, MINGAZZINI, *Helv.* **5**, 713). — Verbindung mit 1.6-Dimethyl-4-isopropyl-naphthalin, Cadalin-styphnat $C_6H_3O_8N_3+C_{15}H_{18}$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (RUZICKA, MEYER, *Helv.* **4**, 509). — Verbindung mit 1.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen (S-Guajazulen, Kessazulen) $C_6H_3O_8N_3+C_{15}H_{18}$. Schwarze Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 105—106° (RUZICKA, RUDOLPH, *Helv.* **9**, 135), 106° (ASAHINA, NAKANISHI, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 7; *C.* **1928** I, 1861). — Verbindung mit Dibenzyl $2C_6H_3O_8N_3+C_{14}H_{14}$. D: 1,60 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 13). — Verbindung mit 1.7-Dimethyl-phenanthren, Pimanthrenstyphnat $C_6H_3O_8N_3+C_{16}H_{14}$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159° (RUZICKA, BALAS, *Helv.* **6**, 690; vgl. R., DE GRAAFF, HOSKING, *Helv.* **14** [1931], 233). — Verbindung mit 1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren, Reten-styphnat $C_6H_3O_8N_3+C_{18}H_{18}$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 142° (RUZICKA, MEYER, *Helv.* **5**, 587).

Salze der Styphninsäure (Styphnate). Natriumstyphnat: $NaC_6H_2O_8N_3+3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 100° 1 H_2O (EINBECK, JABLONSKI, *B.* **54**, 1086).

Explodiert heftig zwischen 120° und 130°. — $Na_2C_6HO_8N_3 + 3H_2O$. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser) (EI., J.). Verliert bei 130° das Krystallwasser. Explodiert heftig beim Erhitzen auf dem Platinblech. — Kaliumstyphnate: $KC_6H_2O_8N_3 + H_2O$. Hellgelbe Prismen (aus Wasser). Explodiert heftig beim Erhitzen auf dem Platinblech (EI., J.). — $K_2C_6HO_8N_3 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Explodiert heftig beim Erhitzen (EI., J.). — Silberstyphnat. Explosionstemperatur und Empfindlichkeit gegen Schlag und Reibung: TAYLOR, RINKENBACH, *J. Franklin Inst.* **204**, 374; *C.* **1927** II, 2484.

$MgC_6HO_8N_3 + 4H_2O$. Orangefarbene Krystalle (MAJRICH, *Chem. Obzor* **2**, 227; *C.* **1927** II, 2286). — $BaC_6HO_8N_3 + H_2O$ (bei 160°). Explodiert beim Erhitzen über 160° (HEMMELMAYR, MEYER, *M.* **46**, 155). — $ZnC_6HO_8N_3 + 18H_2O$. Gelbe Schuppen (MAJ.). — $CdC_6HO_8N_3 + 25H_2O$. Gelbe Nadeln (MAJ.). — Quecksilberstyphnate: $Hg_2C_6HO_8N_3 + 9H_2O$. Hellorangerote Nadeln (MAJ.). — $Hg(C_6H_2O_8N_3)_2 + 5H_2O$. Krystalle (MAJ.). — $Hg(C_6H_2O_8N_3)_2 + 18H_2O$. Gelbe Nadeln (MAJ.).

Bleistyphnate: $PbC_6HO_8N_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-resorcin und 1 Mol Bleioxyd in heißem Wasser (A.-G. Lignose, D.R.P. 386617; *C.* **1924** I, 2632; *Frdl.* **14**, 389). Orangefarbenes Krystallpulver. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 520 kcal/Mol (ANONYMUS, *Jber. chem.-techn. Reichsanst.* **4** [1924/1925], 92). Aufnahme von Wasser an feuchter Luft: KAST, HAID, *Z. ang. Ch.* **38**, 45. In 100 g Glykoldiacetat lösen sich bei 20—25° weniger als 0,1 g (TAYLOR, RINKENBACH, *Am. Soc.* **48**, 1309). Explodiert bei Berührung mit einer Flamme (A.-G. Lignose). Verpuffungstemperatur: KAST, HAID, *Z. ang. Ch.* **38**, 48; KOETTNITZ, *Z. El. Ch.* **34**, 772. Empfindlichkeit gegen Schlag: A.-G. Lignose; gegen Schlag und Reibung: K., H., *Z. ang. Ch.* **38**, 46; TAYLOR, RINKENBACH, *J. Franklin Inst.* **204**, 374; *C.* **1927** II, 2484. Detonationsgeschwindigkeit: K., H. Wärmetönung der Explosion von Bleistyphnat: K., H., *Z. ang. Ch.* **38**, 48; *Jber. chem.-techn. Reichsanst.* **4** [1924/25], 92; TAY., R. — $PbC_6HO_8N_3 + 3PbO$. *B.* Aus dem Salz $PbC_6HO_8N_3$ und 3 Mol Bleioxyd in heißer wäßriger Lösung (A.-G., Lignose, D. R. P. 407416; *C.* **1925** I, 2484; *Frdl.* **14**, 390). Rotes Pulver. Verpufft bei 255°. Explodiert bei Schlag und Stoß heftiger als das normale Bleisalz. Unlöslich in heißem Wasser.

$FeC_6HO_8N_3 + 20H_2O$. Olivgrüne Tafeln (MAJRICH, *Chem. Obzor* **2**, 225; *C.* **1927** II, 2286). — $NiC_6HO_8N_3 + 20H_2O$. Grüne Tafeln (MAJ.).

Tetraäthylammoniumstyphnat $[(C_2H_5)_4N\cdot O]_2C_6HO_6N_3 + aq$. F: 55°; wird im Vakuum über Phosphorpentoxyd wasserfrei und schmilzt dann bei 150,7° (WALDEN, ULICH, LAUN, *Ph. Ch.* **114**, 289). Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in Methanol und Alkohol bei 0°, 25° und 56°: WALDEN, ULICH, LAUN; in Aceton bei 0°, 25° und 50°: WALDEN, ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 442, 452. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Aceton bei 20°: WALDEN, WERNER, *Ph. Ch.* **124**, 416.

2.4.6-Trinitro-resorcin-monomethyläther, Styphninsäuremonomethyläther $C_7H_5O_8N_3 = HO\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$ (H 832; E I 406). *B.* Zur Bildung aus 2.3.4.6-Tetranitro-phenol und Natriummethylat-Lösung nach BLANKSMA (*R.* **21**, 258) vgl. SCHLUBACH, MERGENTHALER, *B.* **58**, 2734. *B.* Aus Styphninsäuredimethyläther durch Erwärmen mit Pyridin oder Chinolin auf dem Wasserbad und Zerlegung des entstandenen N-Methyl-pyridiniumsalzes bzw. N-Methyl-chinoliniumsalzes mit verd. Salzsäure (KOHN, LÖFF, *M.* **45**, 610). — Krystalle (aus Chloroform), hellgelbe Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 87,5° (SCH., M.), 80° (K., L.). Leicht löslich in Äther, Aceton, Methanol und Alkohol, löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in Chloroform (SCH., M.). Leitfähigkeit in Methanol bei 24,5°: SCH., M. — Gibt beim Erwärmen mit überschüssiger Kalilauge Styphninsäure (K., L.).

2.4.6-Trinitro-resorcin-dimethyläther, Styphninsäuredimethyläther $C_8H_7O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H(O\cdot CH_3)_2$ (H 832; E I 406). Zur Bildung durch Nitrierung von Resorcindimethyläther vgl. KOHN, LÖFF, *M.* **45**, 608. — Gibt beim Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig Styphninsäure. Liefert beim Erhitzen mit Pyridin das N-Methyl-pyridiniumsalz des Styphninsäuremonomethyläthers (Syst. Nr. 3051); reagiert analog mit Chinolin.

5-Chlor-2.4.6-trinitro-resorcin-dimethyläther, 5-Chlor-2.4.6-trinitro-1.3-dimethoxy-benzol $C_8H_6O_8N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-resorcin-dimethyläther oder 5-Chlor-4.6-dinitro-resorcin-dimethyläther beim Eintragen in gekühlte Salpetersäure (D: 1,52) (VAN RIJN, *R.* **45**, 261). Beim Behandeln von 5-Chlor-4.6-dinitro-resorcin-dimethyläther mit Salpeterschwefelsäure, zuletzt bei 85° (SCHLUBACH, MERGENTHALER, *B.* **58**, 2735). — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). Krystalle (aus Methanol). F: 85° (van R.), 88,5° (SCH., M.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Methanol, unlöslich in Wasser und Petroläther (VAN R.). — Liefert beim Behandeln mit Natriummethylat in Benzol Trinitro-phloroglucin-trimethyläther (VAN R.).

[KÜHN]

Schwefel- und Telluranaloga des Resorcins und ihre Derivate.

3-Oxy-1-mercapto-benzol, 3-Oxy-thiophenol, 3-Oxy-phenylmercaptan, Monothioresorcin $C_6H_6OS = HO \cdot C_6H_4 \cdot SH$ (E I 406). *B.* Beim Eintragen von diazotiertem 3-Amino-phenol in wäßr. Kaliumxanthogenat-Lösung bei 70°, Kochen des erhaltenen Öls mit alkoh. Natronlauge und wiederholten Erhitzen mit Zinkstaub und Salzsäure (WATSON, DUTT, *Soc.* **121**, 2415). — Löslich in Natronlauge. — Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid eine intensiv gelbe Färbung; kuppelt mit diazotiertem Benzidin in alkal. Lösung unter Bildung von Diphenyl-4.4'-bis⟨azo 6⟩-1-thio-resorcin; reagiert analog mit diazotiertem 2-Nitro-4-amino-thiophenol.

3-Methoxy-1-mercapto-benzol, 3-Methoxy-thiophenol, Monothioresorcin-O-methyläther $C_7H_8OS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SH$ (H 833; E I 406). *B.* Neben 4-Methoxy-thiophenol beim Behandeln von Anisol mit Dischwefeldichlorid und amalgamiertem Aluminium in Schwefelkohlenstoff und Destillieren des Reaktionsprodukts unter wenig vermindertem Druck (RÂY, *Soc.* **119**, 1964).

3-Oxy-diphenylsulfid $C_{12}H_{10}OS = HO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methoxy-diphenylsulfid mit einer Mischung von 48%iger Bromwasserstoffsäure und Acetanhydrid auf 80—90° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1533). — Schwach phenolartig riechendes Öl. Kp_3: 159—161°. — Bactericide Wirkung: H., J.

3-Methoxy-diphenylsulfid $C_{13}H_{12}OS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei tropfenweiser Zugabe von diazotiertem m-Anisidin zu einer Lösung von Thiophenol in Natronlauge bei 70° (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1533). — Öl. Kp_4: 156°.

3.3'-Dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_{10}O_4S = (HO \cdot C_6H_4)_2SO_2$ (E I 407). F: 186—187° (MARTINET, HAEHL, *C. r.* **173**, 777), 187° (GRANDMOUGIN, *C. r.* **174**, 168).

3.3'-Dioxy-diphenyldisulfid $C_{12}H_{10}O_2S_2 = [HO \cdot C_6H_4 \cdot S-]_2$ (E I 407). *B.* Beim Behandeln von Monothioresorcin mit überschüssigem Eisenchlorid in Alkohol (WATSON, DUTT, *Soc.* **121**, 2415).

4-Chlor-3-methoxy-1-methylmercapto-benzol, 4-Chlor-1-thio-resorcin-dimethyläther, 4-Chlor-3-methoxy-thioanisol C_8H_9OClS, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-3-methoxy-thioanisol nach SANDMEYER (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1928**, 627). — Nadeln (aus Benzin). F: 36°. Flüchtig mit Wasserdampf. Löst sich in der Kälte in konz. Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure mit gelber Farbe; beim Erwärmen gehen die Färbungen in Dunkelrot, Blaugrün bzw. Grün über.

S·CH₃ / ·O·CH₃ / Cl [Formel]

6-Chlor-3-methoxy-1-methylmercapto-benzol, 6-Chlor-1-thio-resorcin-dimethyläther, 6-Chlor-3-methoxy-thioanisol C_8H_9OClS, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-3-methoxy-thioanisol nach SANDMEYER (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1928** 627). — Nadeln (aus Benzin). F: 41°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Löst sich in der Kälte in konz. Schwefelsäure rosa, in rauchender Schwefelsäure blaugrün, in Chlorsulfonsäure grün; beim Erwärmen gehen die Färbungen in Dunkelrot, Grün und Hellblau über.

S·CH₃ / Cl· / ·O·CH₃ [Formel]

4-Nitro-3-methoxy-1-methylmercapto-benzol, 4-Nitro-1-thio-resorcin-dimethyläther, 4-Nitro-3-methoxy-thioanisol $C_8H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einleiten von Methylmercaptan in eine alkoholisch-alkalische Lösung von 5-Chlor-2-nitro-anisol auf dem Wasserbad (HODGSON, HANDLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 435 T; *C.* **1928** I, 330). Beim Erhitzen von 4.4'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-diphenyldisulfid in Alkohol mit Natriumsulfid und Natronlauge und nachfolgenden Erwärmen mit Dimethylsulfat (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 79—80° (unkorr.) (Ho., HA., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 435 T; *C.* **1928** I, 330), 80° (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544). Unlöslich in kaltem, schwer in heißem Wasser (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544). Ist mit Wasserdampf sehr wenig flüchtig (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544). — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit scharlachroter, beim Erwärmen über Blutrot in Rötlichviolett und bei nachfolgendem Verdünnen in Blutrot übergehender Farbe; die entsprechenden Färbungen in rauchender Schwefelsäure sind schokoladenbraun, blutrot und gelb, in Chlorsulfonsäure rot, orange und gelb (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544).

S·CH₃ / ·O·CH₃ / NO₂ [Formel]

Methyl-[4-nitro-3-methoxy-phenyl]-sulfon $C_8H_9O_5NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 4-Nitro-3-methoxy-thioanisol mit Wasserstoffperoxyd in siedendem Eisessig (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1928**, 627). — Prismen (aus Alkohol). F: 130°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos; die Lösungen in Oleum und Chlorsulfonsäure sind orange und werden beim Erwärmen purpurrot bzw. gelblich.

4.4'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-diphenylsulfid $C_{14}H_{12}O_6N_2S = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)]_2S$. *B.* Bei längerem Kochen von 4.4'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-diphenyldisulfid mit 5-Chlor-2-nitro-anisol in Natriumäthylat-Lösung (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1928**, 626). — Nadeln (aus Eisessig). F: 154°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Kälte eine Orangefärbung, die beim Erhitzen in Braun umschlägt. Die Lösungen in Oleum und Chlorsulfonsäure sind in der Kälte schwarz und werden beim Erwärmen und beim Verdünnen purpurrot.

4.4'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-diphenylsulfon $C_{14}H_{12}O_8N_2S = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)]_2SO_2$. *B.* Durch Oxydation von 4.4'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-diphenylsulfid mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1928**, 627). — Nadeln (aus Eisessig). F: 245—246°. — Löst sich in der Kälte in rauchender Schwefelsäure mit brauner, in Chlorsulfonsäure mit orangeroter Farbe; die Lösungen färben sich beim Erwärmen bräunlich purpurn bzw. schokoladebraun und scheiden beim Verdünnen braune Niederschläge aus.

4.4'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-diphenyldisulfid $C_{14}H_{12}O_6N_2S_2 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot S-]_2$. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-2-nitro-anisol in Alkohol mit wäßr. Natriumdisulfid-Lösung (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1926**, 543) oder Natriumtrisulfid-Lösung (Ho., HA., *Soc.* **1928**, 628). Aus 5-Jod-2-nitro-anisol beim Kochen mit Natriumdisulfid in verd. Alkohol (Ho., MOORE, *Soc.* **1927**, 631). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 194° (unkorr.) (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544). Löslich in Schwefelkohlenstoff und Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544). Ist in Alkalien mit tiefroter Farbe löslich (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544). — Beim Kochen mit Natriumsulfid in Wasser entsteht 4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxy-diphenyldisulfid (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1928**, 625). Liefert beim Erhitzen mit Natriumsulfid in verdünnter alkoholischer Natronlauge und nachfolgenden Erwärmen mit Dimethylsulfat 4-Nitro-3-methoxy-thioanisol (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544). Beim Kochen mit 5-Chlor-2-nitro-anisol in Natriumäthylat-Lösung entsteht 4.4'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-diphenylsulfid (Ho., HA., *Soc.* **1928**, 626). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, die beim Erwärmen über Rot und Braun in Grün, beim nachfolgenden Verdünnen in Bräunlichrot übergeht; die Lösungen in rauchender Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure sind grün, werden beim Erwärmen rötlichbraun und scheiden beim nachfolgenden Verdünnen rötlichbraune Niederschläge ab (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544).

6-Nitro-3-methoxy-1-methylmercapto-benzol, 6-Nitro-1-thio-resorcin-dimethyläther, 6-Nitro-3-methoxy-thioanisol $C_8H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Methylmercaptan in eine siedende alkoholisch-alkalische Lösung von 3-Chlor-4-nitro-anisol und anschließenden kurzen Kochen (HODGSON, HANDLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 435 T; *C.* **1928** I, 330). Durch Einw. von Natriummethylat-Lösung auf 5-Chlor-2-nitro-thioanisol (Ho., HA., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 436 T; *C.* **1928** I, 330). Beim Erhitzen von 6.6'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-diphenyldisulfid mit Natriumsulfid in verdünnter alkoholischer Natronlauge und nachfolgenden Erwärmen mit Dimethylsulfat (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112° (Ho., HA., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 435 T; *C.* **1928** I, 330), 112° bis 113° (unkorr.) (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544). Unlöslich in kaltem, schwer in heißem Wasser (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544). Ist mit Wasserdampf sehr wenig flüchtig (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544). — Bei der Einw. von Salpetersäure tritt sehr langsame Zersetzung ein (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter, in rauchender Schwefelsäure mit blutroter, in Chlorsulfonsäure mit blauer Farbe; die Färbungen gehen beim Erwärmen in Violett (bei konz. Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure) bzw. Rötlichbraun, beim nachfolgenden Verdünnen in Gelb über (Ho., HA., *Soc.* **1926**, 544).

$S\cdot CH_3$ $O_2N\cdot$ $\cdot O\cdot CH_3$

Methyl-[6-nitro-3-methoxy-phenyl]-sulfon $C_8H_9O_5NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Nitro-3-methoxy-thioanisol mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1928**, 627). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in heißem Wasser. — Löslich in rauchender Schwefelsäure mit dunkelbrauner, in Chlorsulfonsäure mit citronengelber Farbe; die Lösungen werden beim Erwärmen rot bzw. rötlichbraun; bei nachfolgendem Verdünnen der Lösungen in rauchender Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure treten gelbe Färbungen auf.

6.6'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-diphenylsulfid $C_{14}H_{12}O_6N_2S = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)]_2S$. *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 6.6'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-diphenyldisulfid mit 3-Chlor-4-nitro-anisol in Natriumäthylat-Lösung (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1928**, 626). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 151°. Fast unlöslich in Alkohol und Benzol. Mit Wasserdampf flüchtig. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter, in rauchender Schwefelsäure und in Chlorsulfonsäure mit brauner Farbe; die beiden letztgenannten Lösungen werden beim Erwärmen purpurrot bzw. grün; bei nachfolgendem Verdünnen schlägt die Farbe der Lösung in Chlorsulfonsäure in Rot um.

6.6′-Dinitro-3.3′-dimethoxy-diphenylsulfon $C_{14}H_{12}O_8N_2S = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)]_2SO_2$. *B.* Durch Erwärmen von 6.6′-Dinitro-3.3′-dimethoxy-diphenylsulfid mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1928**, 627). — Nadeln (aus Eisessig). F: 182°. Unlöslich in Alkohol und Benzol. — Gibt mit Oleum (20% SO_3) eine hellgrüne Lösung, die beim Erwärmen violett und bei nachfolgendem Verdünnen rot wird; die entsprechenden Färbungen der Lösung in Chlorsulfonsäure sind blaugrün, blauschwarz und violett.

6.6′-Dinitro-3.3′-dimethoxy-diphenyldisulfid $C_{14}H_{12}O_6N_2S_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot S-]_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-4-nitro-anisol (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1926**, 543) oder von 3-Jod-4-nitro-anisol (HO., MOORE, *Soc.* **1927**, 631) mit wäßrig-alkoholischer Natriumdisulfid-Lösung sowie von 3-Chlor-4-nitro-anisol mit wäßrig-alkoholischer Natriumtrisulfid-Lösung (HO., HA., *Soc.* **1928**, 628). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff oder Eisessig). F: 152° (unkorr.) (HO., HA., *Soc.* **1926**, 543). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol, löslich in Schwefelkohlenstoff und Eisessig (HO., HA., *Soc.* **1926**, 543). — Färbt sich am Sonnenlicht gelb (HO., HA., *Soc.* **1926**, 543). Liefert beim Erhitzen mit 0,5 Tln. krystallisiertem Natriumsulfid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge und nachfolgenden Erwärmen mit Dimethylsulfat 6-Nitro-3-methoxy-thioanisol (HO., HA., *Soc.* **1926**, 544); beim Kochen mit überschüssigem Natriumsulfid in Wasser entsteht 6.6′-Diamino-3.3′-dimethoxy-diphenyldisulfid (HO., HA., *Soc.* **1928**, 625). Beim Kochen mit 3-Chlor-4-nitro-anisol in Natriumäthylat-Lösung entsteht 6.6′-Dinitro-3.3′-dimethoxy-diphenylsulfid (HO., HA., *Soc.* **1928**, 626). — Ist in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit blaßgelber Farbe löslich. Löst sich in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure mit gelber bzw. bräunlichgelber, in Chlorsulfonsäure mit roter, beim Erwärmen in Gelb übergehender Farbe (HO., HA., *Soc.* **1926**, 543). Löst sich in konzentrierter, wäßriger oder alkoholischer Alkalilauge mit violettroter Farbe (HO., HA., *Soc.* **1926**, 543).

4.4′-Dichlor-6.6′-dinitro-3.3′-dioxy-diphenyldisulfid $C_{12}H_6O_6N_2Cl_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.5-Dichlor-4-nitro-phenol mit Natriumdisulfid in verd. Natronlauge (FRIES, *A.* **454**, 247). — Lösungsmittelhaltige Prismen (aus Nitrobenzol oder Aceton). Gibt das Lösungsmittel beim Aufbewahren, rascher beim Erwärmen unter Gelbfärbung ab. F: 277°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Eisessig, Nitrobenzol und Aceton, schwer in Benzin, Benzol und Chloroform. — Beim Kochen mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol entsteht 6-Chlor-4-amino-3-thioresorcin. — Die Alkalisalze sind tiefgelb gefärbt.

$[Cl \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot S-]_2$

Diacetat $C_{16}H_{10}O_8N_2Cl_2S_2 = [CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot S-]_2$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 194° (FRIES, *A.* **454**, 248).

1.3-Dimercapto-benzol, m-Phenylendimercaptan, Dithioresorcin $C_6H_6S_2 = C_6H_4(SH)_2$ (H 834; E I 408). Gibt mit m-Xylylenbromid und Natrium in Alkohol + thiophenfreiem Benzol die Verbindung $C_{28}H_{24}S_4$ (s. u.) (REINDEL, SCHUBERT, *B.* **57**, 370). Liefert mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in konz. Natronlauge m-Phenylen-bis-[4-nitro-benzoldiazosulfid] (Syst. Nr. 2193) (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **50**, 319). Mit 2 Mol diazotierter Anthranilsäure entsteht in natronalkalischer Lösung bei 40° m-Phenylen-bis-thiosalicylsäure, in salzsaurer Lösung m-Phenylen-bis-[2-carboxy-benzoldiazosulfid]; analog verläuft die Reaktion mit 3-Amino-naphthoesäure-(2) in salzsaurer Lösung (FINZI, *G.* **58**, 273, 276, 277).

Verbindung $C_{28}H_{24}S_4$, vielleicht $(1.3)C_6H_4{<}{S \cdot CH_2 \cdot {}^1C_6H_4{}^3 \cdot CH_2 \cdot S \atop S \cdot CH_2 \cdot {}^1C_6H_4{}^3 \cdot CH_2 \cdot S}{>}C_6H_4(1.3)$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Aus m-Xylylenbromid, Dithioresorcin und Natrium in Alkohol + thiophenfreiem Benzol (REINDEL, SCHUBERT, *B.* **57**, 370). — Nadeln (aus Tetralin oder Cymol). F: 235°. Unlöslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln und in Alkalien.

1.3-Bis-methylmercapto-benzol, m-Phenylen-bis-methylsulfid, Dithioresorcindimethyläther $C_8H_{10}S_2 = C_6H_4(S \cdot CH_3)_2$ (H 834; E I 408). — $C_8H_{10}S_2 + HgCl_2$. F: 108° (BELL, BENNETT, *Soc.* **1928**, 3192).

1.3-Bis-methylsulfin-benzol, m-Phenylen-bis-methylsulfoxyd $C_8H_{10}O_2S_2 = C_6H_4(SO \cdot CH_3)_2$ (E I 408). Das von ZINCKE, KRÜGER (*B.* **45**, 3477) beschriebene Präparat vom Schmelzpunkt 131° ist ein Gemisch der beiden nachstehenden Diastereoisomeren, die bei der Oxydation von Dithioresorcindimethyläther mit Wasserstoffperoxyd in ungefähr gleichen Mengen erhalten werden (BELL, BENNETT, *Soc.* **1928**, 3189, 3191). — Höherschmelzende Form, α-Form. Tafeln (aus Benzol). F: 147°. — Niedrigerschmelzende Form, β-Form. Rhomben (aus Benzol). F: 102°. In Benzol leichter löslich als die α-Form.

3-Mercapto-1-methylsulfon-benzol, Methyl-[3-mercapto-phenyl]-sulfon $C_7H_8O_2S_2 = CH_3\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot SH$. *B.* Beim Kochen von 3.3'-Bis-methylsulfon-diphenyldisulfid mit wäßr. Alkalilauge (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1251). Durch Reduktion von 3-Methylsulfon-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Zinn und Salzsäure (T., S., *Soc.* **127**, 1251). — F: 69°.

3-Methylmercapto-1-methylsulfon-benzol, Methyl-[3-methylmercapto-phenyl]-sulfon $C_8H_{10}O_2S_2 = CH_3\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf 3.3'-Bis-methylsulfon-diphenyldisulfid in Natriummethylat-Lösung (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1251). — Tafeln (aus Petroläther). F: 53°.

1.3-Bis-methylsulfon-benzol, m-Phenylen-bis-methylsulfon $C_8H_{10}O_4S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_3)_2$ (H 834; E I 408). *B.* Durch Oxydation von 3-Methylmercapto-1-methylsulfon-benzol mit Wasserstoffperoxyd in warmem Eisessig (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1251). Aus dem Silbersalz der Benzol-disulfinsäure-(1.3) und Methyljodid in siedendem Methanol (T., S., *Soc.* **127**, 1250). — Prismen (aus Eisessig). F: 196°.

1.3-Bis-[4-nitro-phenylmercapto]-benzol, m-Phenylen-bis-[4-nitro-phenylsulfid] $C_{18}H_{12}O_4N_2S_2 = C_6H_4(S\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Beim Behandeln von Dithioresorcin mit 4-Chlor-1-nitro-benzol in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FINZI, PAGLIARI, *G.* **56**, 334). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 138°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. — Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform ein Monobromderivat.

1.3-Bis-[2.4-dinitro-phenylmercapto]-benzol, m-Phenylen-bis-[2.4-dinitrophenylsulfid] $C_{18}H_{10}O_8N_4S_2 = C_6H_4[S\cdot C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *B.* Aus Dithioresorcin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FINZI, PAGLIARI, *G.* **56**, 333). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 168°.

1.3-Bis-benzylsulfin-benzol, m-Phenylen-bis-benzylsulfoxyd $C_{20}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4(SO\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$ (E I 409). Existiert in zwei diastereoisomeren Formen, die bei der Oxydation von Dithioresorcindibenzyläther (E I 409) in ungefähr gleichen Mengen erhalten werden (BELL, BENNETT, *Soc.* **1928**, 3189, 3192). — Höherschmelzende Form, α-Form. Hat in dem E I 409 beschriebenen Präparat von ZINCKE, KRÜGER (*B.* **45**, 3479) vorgelegen. Tafeln (aus Alkohol oder Toluol). F: 133° (B., B.). — Niedrigerschmelzende Form, β-Form. Krystalle (aus Toluol oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 123° (B., B.). Leichter löslich als die α-Form.

S-[2.4-Dinitro-phenyl]-dithioresorcin-S'-essigsäure, 2.4-Dinitro-3'-carboxymethylmercapto-diphenylsulfid $C_{14}H_{10}O_6N_2S_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Dithioresorcin mit Chloressigsäure in wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Erwärmen des Reaktionsgemisches mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf dem Wasserbad (FINZI, PAGLIARI, *G.* **56**, 334). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 146°. — Natriumsalz. Krystalle.

m-Phenylen-bis-sulfonessigsäure $C_{10}H_{10}O_8S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H 835; E I 410). Zur Bildung durch Oxydation von Dithioresorcin-S.S-diessigsäure mit Wasserstoffperoxyd vgl. FINZI, PAGLIARI, *G.* **55**, 864. — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser), wasserfreie Krystalle (aus konz. Salpetersäure). Schmilzt wasserhaltig bei 115°, wasserfrei bei 187°. — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) [4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-sulfonessigsäure.

Dithioresorcin-S.S-di-[β-propionsäure] $C_{12}H_{14}O_4S_2 = C_6H_4(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dithioresorcin mit β-Chlor-propionsäure in alkal. Lösung (FINZI, *G.* **56**, 545). — Blättchen (aus Benzol). F: 123—124°. Löslich in Äther und in siedendem Alkohol, Eisessig und Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Brom in konz. Essigsäure 4.6-Dibrom-dithioresorcin-S.S-di-[β-propionsäure]. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 55—60° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 2764). Bei der Einw. von kalter verdünnter Salpetersäure erhält man 4-Nitro-dithioresorcin-S.S-di-[β-propionsäure].

3.3'-Bis-methylsulfon-diphenyldisulfid, Methylphenylsulfon-m-disulfid $C_{14}H_{14}O_4S_4 = [CH_3\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot S-]_2$. *B.* Durch Kochen von 3.3'-Bis-methylsulfon-diphenyldisulfoxyd mit wäßr. Alkali (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1251). — Blaßgelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 120°. — Liefert beim Kochen mit wäßr. Alkali 3-Mercapto-1-methylsulfon-benzol.

2.5-Dichlor-1.3-dimercapto-benzol, 2.5-Dichlor-dithioresorcin $C_6H_4Cl_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.5-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid mit Zinkstaub, konz. Salzsäure und ca. 5n-Schwefelsäure in Aceton anfangs unter Kühlung, später auf dem Wasserbad (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* **48**, 635). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 85°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Oxydiert sich ziemlich leicht. — $PbC_6H_2Cl_2S_2$.

2.5-Dichlor-dithioresorcin-dimethyläther $C_8H_8Cl_2S_2 = C_6H_2Cl_2(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-dithioresorcin und Dimethylsulfat in Kalilauge (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* **48**, 636). — Krystalle. F: 179°.

S.S'-[2.5-Dichlor-phenylen-(1.3)]-bis-thioglykolsäure, 2.5-Dichlor-dithioresorcin-S.S-diessigsäure $C_{10}H_8O_4Cl_2S_2 = C_6H_2Cl_2(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-dithioresorcin und Chloressigsäure in heißer Kalilauge (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* **48**, 636). — Nadeln (aus Wasser). F: 189—190°. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Benzin, sehr leicht in Äther, Alkohol und Benzol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und färbt sich beim Erwärmen auf 70° dunkel unter Bildung eines Dithioindigo-Farbstoffs, der sich beim Verdünnen mit Wasser in Flocken ausscheidet.

4.6-Dibrom-dithioresorcin-S.S-di-[β-propionsäure] $C_{12}H_{12}O_4S_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dithioresorcin-S.S-di-[β-propionsäure] und Brom in Eisessig (FINZI, *G.* **56**, 545). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 184°. Löslich in Alkohol und siedendem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 65—70° 6.8-Dibrom-5-[β-carboxy-äthylmercapto]-thiochromanon (Syst. Nr. 2510).

$S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$; Br; $S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$; Br

4-Nitro-1.3-bis-methylmercapto-benzol, 4-Nitro-dithioresorcin-dimethyläther $C_8H_9O_2NS_2$, s. nebenstehende Formel (E I 412). *B.* Aus 4.4'-Dinitro-3.3'-bis-methylmercapto-diphenyldisulfid oder weniger gut aus 4.4'-Dinitro-diphenylen-tetrasulfid-(1.1'.3.3') (Syst. Nr. 3008) beim Erwärmen mit Natriumsulfid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Dimethylsulfat (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1928**, 164). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol, Aceton oder Eisessig). F: 113°.

$S\cdot CH_3$; $S\cdot CH_3$; NO_2

4-Nitro-dithioresorcin-S.S-diessigsäure $C_{10}H_9O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_3(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ (E I 412). Liefert mit überschüssigem konzentriertem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 50—60° [4-Nitro-phenylen-(1.3)]-bis-sulfinessigsäure, auf dem Wasserbad [4-Nitro-phenylen-(1.3)]-bis-sulfonessigsäure (FINZI, PAGLIARI, *G.* **55**, 864, 865; vgl. F., BOTTIGLIERI, *G.* **48** II [1918], 120).

Diphenylester $C_{22}H_{17}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_3(S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-dithioresorcin-S.S-diessigsäure mit Phenol in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (FINZI, PAGLIARI, *G.* **55**, 863). — Hellgelbe Krystalle (aus Essigester oder Benzol). F: 96° bis 98°. Löslich in Alkohol und Eisessig. — Wird bei der Einw. von Reduktionsmitteln in 7-Carboxymethylmercapto-1-thio-phenmorpholon-(3) übergeführt.

[4-Nitro-phenylen-(1.3)]-bis-sulfinessigsäure $C_{10}H_9O_8NS_2 = O_2N\cdot C_6H_3(SO\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-dithioresorcin-S.S-diessigsäure mit überschüssigem konzentriertem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf 50—60° (FINZI, PAGLIARI, *G.* **55**, 864). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 199° [1]). Löslich in heißem Alkohol und Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad 7-[Carboxymethylsulfin]-1-thio-phenmorpholon-1-oxyd $HO_2C\cdot CH_2\cdot SO\cdot C_6H_3{<}{NH\cdot CO \atop SO_2\cdot CH_2}$ (Syst. Nr. 4300).

[4-Nitro-phenylen-(1.3)]-bis-sulfonessigsäure $C_{10}H_9O_{10}NS_2 = O_2N\cdot C_6H_3(SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ (E I 412). *B.* Zur Bildung aus 4-Nitro-dithioresorcin-S.S-diessigsäure durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig vgl. FINZI, PAGLIARI, *G.* **55**, 865. — Nadeln (aus Wasser). F: 228° [2]).

4-Nitro-dithioresorcin-S.S-di-[β-propionsäure] $C_{12}H_{13}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_3(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei der Einw. von verd. Salpetersäure auf Dithioresorcin-S.S-di-[β-propionsäure], neben anderen Produkten (FINZI, *G.* **56**, 546). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 157° (Zers.). Löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, schwer löslich in Benzol.

4.4'-Dinitro-3.3'-bis-methylmercapto-diphenyldisulfid $C_{14}H_{12}O_4N_2S_4 = [O_2N\cdot C_6H_3(S\cdot CH_3)\cdot S-]_2$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 5-Chlor-2-nitro-thioanisol mit Natriumdisulfid in verd. Alkohol (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1928**, 163). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 216—217°. Schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Aceton, unlöslich in Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit Natriumsulfid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Dimethylsulfat 4-Nitro-dithioresorcin-dimethyläther.

---

[1]) Dieser Schmelzpunkt wird von FINZI, BOTTIGLIERI (*G.* **48** II [1918], 120; vgl. E I 412) für 4-Nitro-m-phenylen-bis-sulfonessigsäure angegeben.

[2]) Vgl. Anm. 1.

[4.6 - Dinitro - phenylen - (1.3)] - bis - sulfonessigsäure $C_{10}H_8O_{12}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen von m-Phenylen-bis-sulfonessigsäure mit Salpetersäure (D: 1,4) (FINZI, PAGLIARI, *G.* **55**, 865). — F: 215°; kann sich in sehr trocknem Zustand bei 207° explosionsartig zersetzen. Unlöslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigester. Löslich in Natronlauge und Sodalösung mit gelber Farbe; wird durch Säuren aus diesen Lösungen gefällt.

$SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, O_2N, $SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, NO_2

Diphenyl-[3-methoxy-phenyl]-telluroniumhydroxyd, 3-Methoxy-triphenyl-telluroniumhydroxyd, Diphenyl-m-anisyltelluroniumhydroxyd $C_{19}H_{18}O_2Te = (C_6H_5)_2Te(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. — Jodid $C_{19}H_{17}OTe \cdot I$. *B.* Durch Umsetzung von 1 Mol Diphenyltellurdichlorid mit 3 Mol 3-Methoxy-phenylmagnesiumjodid in Toluol und aufeinanderfolgende Behandlung des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure, Silberchlorid und Kaliumjodid-Lösung (LEDERER, *B.* **58**, 1435, 1443). Krystallmehl (aus Alkohol + Äther). Erweicht bei 85° und schmilzt bei ca. 95°. [GOTTFRIED]

3. *1.4-Dioxy-benzol, Hydrochinon* $C_6H_6O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 836; E I 413).

Bildung und Darstellung.

B. Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von Jodbenzol (FICHTER, LOTTER, *Helv.* **8**, 438) oder Anisol (FI., DIETRICH, *Helv.* **7**, 132) in verd. Schwefelsäure an Blei(IV)-oxyd-Anoden ohne Anwendung eines Diaphragmas und von Benzoesäure oder 4-Oxy-benzoesäure in 0,2 n-Schwefelsäure an Platin-Anoden bei ca. 60° (FI., UHL, *Helv.* **3**, 26, 31). Neben Brenzcatechin beim Behandeln von Phenol mit Natriumperoxyd in verd. Essigsäure + Schwefelsäure anfangs unterhalb 0°, zuletzt bei 50—60° (MAGIDSON, *Trudy chim.-farm. Inst.* Lfg. **6** [1923], S. 24; *C.* **1927** II, 2542; vgl. MA., PREOBRASHENSKI, *Trudy chim.-farm. Inst.* Lfg. **16** [1926], S. 65, 68; *C.* **1928** I, 35). Bei der katalytischen Hydrierung von Chinon in Gegenwart von reinem oder eisenhaltigem Platinschwarz in Essigester (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 463), in Gegenwart von Nickel in wäßr. Suspension bei 90° und 10 Atm. Druck (FELDMANN, *Giorn. Chim. ind. appl.* 7, 407; *C.* **1926** I, 84) oder in Gegenwart von Kupfer bei 300° (SABATIER, KUBOTA, *C. r.* **172**, 735). Beim Behandeln von Chinon mit Phenylhydrazin in Benzol (GIACALONE, *G.* **58**, 410). Aus Chinon durch Einw. von gärender Hefe (LÜERS, MENGELE, *Bio. Z.* **179**, 242). Durch Reduktion von Chinhydron (Syst. Nr. 671) mit Eisen(II)-sulfat in siedendem Wasser bei Gegenwart von Calciumcarbonat oder Bariumcarbonat (EMDE, Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 352982; *C.* **1922** IV, 157; *Frdl.* **14**, 430) oder bei Gegenwart von Magnesiumhydroxyd, Zinkcarbonat, Manganhydroxyd oder Mangancarbonat (Ch. F. SCH., D.R.P. 380503; *C.* **1924** I, 1271; *Frdl.* **14**, 431) oder mit metallischem Eisen und siedendem Wasser (Ch. F. SCH., E., D.R.P. 354401; *C.* **1922** IV, 377; *Frdl.* **14**, 431). — Technische Darstellung: G. COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. VI [Berlin-Wien 1930], S. 209; J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte, Berlin [1931], S. 218.

Physikalische Eigenschaften.

Hydrochinon existiert außer in den H 837 angeführten Modifikationen (α- und γ-Form) noch in einer dritten Modifikation (β-Form); diese erhält man aus einer Lösung von Hydrochinon in Methanol bei gewöhnlicher Temperatur in trigonalen Prismen vom Schmelzpunkt 166° und der Dichte 1,31 (CASPARI, *Soc.* **1927**, 1093). Die durch Sublimation von Hydrochinon entstehende γ-Form schmilzt bei 169° und hat die Dichte 1,325 (C., *Soc.* **1927**, 1094). Röntgenographische Untersuchung der drei Modifikationen: C., *Soc.* **1926**, 2944; **1927**, 1093; vgl. BECKER, JANCKE, *Ph. Ch.* **99**, 258; BRAGG, *Soc.* **121**, 2773. Schmelzpunkt der stabilen Form (α-Form): 170° (SENDEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 100; *C.* **1923** III, 305), 172,3° (ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* **48**, 1286). Dichte der stabilen Form: 1,36 (SKRAUP, EISENMANN, *A.* **449**, 9). — Temperatur des Zusammenbackens: TAMMANN, *Z. anorg. Ch.* **157**, 325; vgl. a. GABRE, *Z. anorg. Ch.* **163**, 48. Sublimationsdruck zwischen 52,7° (0,55 μ) und 72,2° (5,9 μ): COOLIDGE, COOLIDGE, *Am. Soc.* **49**, 102. Spezifische Wärme bzw. Molarwärme von festem Hydrochinon zwischen —245,1° (0,0314 cal/g) und +1,1° (0,283 cal/g): LANGE, *Ph. Ch.* **110**, 350; zwischen —162,9° (12,5 cal/Mol) und +70,5° (36,2 cal/Mol): ANDREWS, *Am. Soc.* **48**, 1293; von festem Hydrochinon zwischen 25° (33,4 cal/Mol) und dem Schmelzpunkt (46,4 cal/Mol) und von flüssigem Hydrochinon zwischen dem Schmelzpunkt (61,8 cal/Mol) und 200°: A., LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* **48**, 1282, 1286. Mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und 79°: 0,3159 cal/g (PADOA, *G.* **52** II, 203).

Schmelzwärme: 6,480 kcal/Mol (A., L., J.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 682,3 kcal/Mol (SCHREINER, *Ph. Ch.* **117**, 82, 85).

Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Hydrochinon in Wasser: KEPIANKA, MARCHLEWSKI, *Bl.* [4] **39**, 1371; *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 77; DAHM, *J. opt. Soc. Am.* **15**, 273; *C.* **1928** I, 1682; in Wasser bei p_H-Werten zwischen 4 und 13: STENSTRÖM, REINHARD, *J. phys. Chem.* **29**, 1480; in Hexan und in Hexan + Äther: KLINGSTEDT, *C. r.* **175**, 366; *Acta Acad. Abo.* **3**, Nr. 5, S. 32, 62, 78, Tabelle 15; *C.* **1925** I, 2286; in Alkohol: WALJASCHKO, Ж. **58**, 815; *C.* **1927** I, 1125. Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Durch Ultraviolett-Bestrahlung bewirkte Fluorescenz der festen Substanz: BAYLE, FABRE, *C. r.* **178**, 634; B., F., GEORGE, *Bl.* [4] **37**, 108; LUMIÈRE, LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl.* [4] **37**, 702; der wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumsulfit oder Natriumsulfit + Natriumcarbonat: L., L., S. Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2003.

100 cm³ der gesättigten wäßrigen Hydrochinon-Lösung enthalten bei 25° 7,1 g Hydrochinon (GRANGER, NELSON, *Am. Soc.* **43**, 1403). 100 cm³ Wasser lösen bei 15° 5,7 g (KAIL, *Phot. Korresp.* **56**, 272; *C.* **1920** II, 156), bei 23,75° 6,76 g (KRUYT, ROBINSON, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 814; *C.* **1927** I, 1117). Einfluß verschiedener Salze auf die Löslichkeit von Hydrochinon in Wasser: KRUYT, ROBINSON; LINDERSTRÖM-LANG, *C. r. Trav. Carlsberg* **15**, Nr. 4, S. 4; **17**, Nr. 13, S. 4; *C.* **1924** II, 2002; **1929** II, 2145. Löslichkeit in Soda-Natriumsulfit-Lösung bei 15°: KAIL. 1000 cm³ 0,1 n-Salzsäure lösen bei 25° 69,6 g (CONANT, FIESER, *Am. Soc.* **45**, 2202). Zur Löslichkeit in Salzsäure von verschiedener Konzentration bei 25° vgl. GRANGER, NELSON. Lösungsvermögen von Hydrochinon-Wasser-Gemischen für Phenol bei 0° und 10°: LEONE, ANGELESCU, *G.* **52** II, 72; A., *Ph. Ch.* [A] **138**, 303. Einfluß auf die kritischen Lösungstemperaturen von Phenol-Wasser-Gemischen: LE., A. Verteilung zwischen Äther und Acetat-Puffer-Lösung (p_H 4,6) bei 20°: WIELAND, FRANKE, *A.* **464**, 160.

Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. Thermische Analyse binärer Systeme, die Hydrochinon enthalten, s. in der untenstehenden Tabelle. Thermische Analyse der binären Systeme mit Diphenylmethan: KREMANN, FRITSCH, *M.* **41**, 638; mit Triphenylmethan: KR., ODELGA, ZAWODSKY, *M.* **42**, 137, 141; mit Fenchon: KR., DIETRICH, *M.* **44**, 176, 179; mit Diäthyloxalat: KR., ZECHNER, DRAŽIL, *M.* **45**, 376, 377. Thermische Analyse der ternären Systeme mit Resorcin und Brenzcatechin und mit Brenzcatechin und 1-Nitro-naphthalin: SENDEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 282, 284; *C.* **1923** III, 1467; Erhitzungskurve binärer äquimolekularer Gemische mit m-Phenylendiamin und p-Phenylendiamin: GARRE, *Z. anorg. Ch.* **164**, 83; mit Chinon und Nitrobenzol: KREMANN, Mitarb., *M.* **43**, 284. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: ROUYER, *C. r.* **180**, 1935.

Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Eutektika		Komponente	Eutektika	
	Temperatur °	Gew.-% Hydrochinon		Temperatur °	Gew.-% Hydrochinon
1-Nitro-naphthalin ¹)	ca. 54	ca. 1	Bernsteinsäure ⁸) .	128	59
Benzhydrol ²) . . .	55	82	Harnstoff ⁹) . . .	110	20 ᵃ)
Brenzcatechin ¹) . .	ca. 91	ca. 23		125	63 ᵃ)
Resorcin ¹)	ca. 88	ca. 31	3-Amino-phenol ¹⁰)	104,5	22,5
Campher ³)	44	27	Azobenzol ¹¹) . . .	55	99
Acetophenon ⁴) . .	40	18	Carbazol ¹²)	163	85
Chinon ⁵)	150	78	Acridin ¹²)	159	76,5
	107	3	Succinimid ¹³) . .	135	64
Salicylaldehyd ⁶) . .	—7,5	2,5		107	23
3-Oxy-benzaldehyd ⁷)	88	27	Antipyrin ¹⁴) . . .	101	6,5
Zimtsäure ⁸)	117	19		118	34
Dimethyloxalat ⁸) .	49,5	3,5		116,5	58,5
	91	25			

ᵃ) Mol-% Hydrochinon. — ¹) SENDEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 101, 102. — ²) KREMANN, DRAŽIL, *M.* **45**, 347, 349, 351. — ³) KREMANN, ODELGA, *M.* **42**, 160, 164, 165; vgl. JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **13**, 768. — ⁴) KREMANN, MARKTL, *M.* **41**, 56, 60. — ⁵) KREMANN, Mitarb., *M.* **43**, 284, 285. — ⁶) KREMANN, ZECHNER, *M.* **46**, 179, 188, 192. — ⁷) KREMANN, POGANTSCH, *M.* **44**, 164, 166, 168. — ⁸) KREMANN, ZECHNER, DRAŽIL, *M.* **45**, 357, 359, 361, 362, 365, 369, 370, 372. — ⁹) PUSCHIN, KÖNIG, *M.* **49**, 79, 80. — ¹⁰) KREMANN, LUPFER, ZAWODSKY, *M.* **41**, 519, 525. — ¹¹) KREMANN, ZECHNER, WEBER, *M.* **45**, 306, 308. — ¹²) KREMANN, SLOVAK, *M.* **41**, 16, 17, 25, 31, 33. — ¹³) KREMANN, DIETRICH, *M.* **44**, 152, 156, 157. — ¹⁴) RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111**, 262, 268.

Dichte wäßr. Lösungen bei 20°: HARKINS, GRAFTON, *Am. Soc.* **47**, 1330; bei 25°: SWEARINGEN, *J. phys. Chem.* **32**, 786, 788. Viscosität wäßr. Lösungen bei 25°: Sw., *J. phys. Chem.* **32**, 788. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 20°: HA., GR.; bei 25°: Sw., *J. phys. Chem.* **32**, 789. Oberflächenspannung einer Lösung in Benzol bei 25°: Sw., *J. phys. Chem.* **32**, 1349. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Tierkohle: KOLTHOFF, VAN DER GOOT, *R.* **48**, 276, 281. Aufnahme von Hydrochinon durch Baumwoll-Cellulose, Viscose, Kupferseide und Acetatseide: BRASS, *Z. ang. Ch.* **40**, 1222, 1223. Ausbreitung von Hydrochinon-Schichten auf der Wasseroberfläche: HA., GR. Bewegung auf Wasseroberflächen: ZAHN, *R.* **45**, 790. Einfluß auf das Quellungsvermögen von Kollagen in Gegenwart und bei Abwesenheit von Luft: MEUNIER, LE VIET, *C. r.* **189**, 912. Entwässernde Wirkung von Hydrochinon auf Gelatinesole: DE JONG, *R.* **43**, 54; **48**, 500. Einfluß auf die Festigkeit von Gallerten: MICHAUD, *C. r.* **175**, 1198. Wärmetönung beim Auflösen von Hydrochinon in Wasser bei 15—16°: KOLOSSOWSKI, KRAJEW, *J. Chim. phys.* **22**, 95; Ж. **57**, 29; beim Auflösen in 50%iger Essigsäure: SCHREINER, *Ph. Ch.* **117**, 84; beim Verdünnen wäßr. Lösungen von Hydrochinon: PRATT, *J. Franklin Inst.* **185**, 691; *C.* **1920** III, 28.

Brechungsindices wäßr. Lösungen von Hydrochinon bei 25°: SWEARINGEN, *J. phys. Chem.* **32**, 789. Gemische von Borsäure und wenig Hydrochinon zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 658).

Elektrische Leitfähigkeit von Ammoniak und verschiedenen aliphatischen und aromatischen Aminen in Hydrochinon-Alkohol-Gemischen: HÖLZL, *M.* **50**, 306. Konduktometrische Titration von Hydrochinon-Lösungen mit Natronlauge: KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* **112**, 191. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser bei 20° (aus potentiometrischen Messungen): $4,4\times10^{-11}$ (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 7, 19); in absol. Alkohol (gemessen durch potentiometrische Titration mit 0,1 n-Natriumäthylat-Lösung) : $2,5\times10^{-18}$ (TREADWELL, SCHWARZENBACH, *Helv.* **11**, 393, 404). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 in wäßr. Lösung bei 25°: $1,75\times10^{-10}$ (potentiometrisch ermittelt), der 2. Stufe k_2 bei 25°: 4×10^{-12} (potentiometrisch ermittelt) (SHEPPARD, *Trans. am. elektroch. Soc.* **39** [1922], 440). Redoxpotential des Systems Hydrochinon-Chinon s. bei Chinhydron, Syst. Nr. 671. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen Kaliumchlorid enthaltender wäßriger Hydrochinon-Lösung und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULWARSKAJA, *Ph. Ch.* **123**, 330. Potentiometrische Titration in 0,2 n-Salzsäure mit Kaliumdichromat-Lösung derselben Acidität: LA MER, BAKER, *Am. Soc.* **44**, 1958.

Einfluß von Hydrochinon auf den Becquerel-Effekt an Lösungen fluorescierender Farbstoffe: STAECHELIN, *Ph. Ch.* **94**, 565. Hydrochinon erhöht die Lichtbeständigkeit von Eosin und Erythrosin auf Wolle und von Dianilblau, Benzoazurin, Kongorot, Kongobrilliant R und Benzopurpurin 4 B auf Baumwolle; es fördert die Bräunung von mit Pikrinsäure, Naphthalingelb oder Martiusgelb gefärbter Wolle (GILLET, GIOT, *C. r.* **176**, 1559). Einfluß auf die Entzündungstemperatur von Acetaldehyd: EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 275; *C.* **1928** II, 211. Die Umwandlung von Acrolein in Disacryl unter der Einw. des Sonnenlichtes wird durch Hydrochinon verzögert (MOUREU, DUFRAISSE, *Bl.* [4] **35**, 1568; MOU., DU., BADOCHE, *C. r.* **179**, 1232). Hydrochinon hemmt zahlreiche Oxydationsvorgänge, so z. B. die Autoxydation von Aldehyden wie Acetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol usw. (MOUREU, DUFRAISSE, *C. r.* **174**, 259; **175**, 128; **176**, 799; *Bl.* [4] **35**, 1571; MOU., DU., BADOCHE, *C. r.* **179**, 1232; MOU., *R.* **48**, 826; vgl. a. SEYEWETZ, SISLEY, *Bl.* [4] **31**, 672), von Mangan(II)-oxyd (GALLAGHER, *Biochem. J.* **18**, 35), von α-Furyläthylen (MOUREU, DUFRAISSE, JOHNSON, *Bl.* [4] **43**, 588, 589), von Kautschuk (BRAZIER, *India Rubber J.* **67**, 198; *C.* **1924** I, 2207; HELBRONNER, BERNSTEIN, *C. r.* **177**, 205), von Dimethylbutadien-Kautschuk (BASF, D.R.P. 330741; *C.* **1921** II, 506; *Frdl.* **13**, 640) und von trocknenden und nicht trocknenden Ölen (TARADOIRE, *C. r.* **182**, 62; vgl. dagegen DE'CONNO, GOFFREDI, DRAGONI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 479, 481, 483; *C.* **1926** I, 2059).

Chemisches Verhalten.

Hydrochinon zersetzt sich beim Leiten durch ein mit Glasringen gefülltes Quarzrohr bei 650° unter Bildung von Butadien und Kohlenoxyd (HAGEMANN, *Z. ang. Ch.* **42**, 358; vgl. RUHEMANN, *C.* **1929** II, 3264). Liefert bei der trocknen Destillation in Gegenwart von Aluminiumpulver im Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Strom bei 500—540° Benzol und wenig Phenol und Diphenyl (RAY, DUTT, *J. indian. chem. Soc.* **5**, 105; *C.* **1928** I, 2370). Bleibt im Sonnenlicht oder ultravioletten Licht bei Gegenwart von Uransalzen unverändert (ALOY, VALDIGUIÉ, *Bl.* [4] **37**, 1140).

Hydrochinon wird durch Luft beim Belichten in Eisessig-Lösung in Gegenwart von Anthrachinon zu Chinhydron oxydiert (ECKERT, D.R.P. 383030; *Frdl.* **14**, 442). Beeinflussung der Reaktion von Hydrochinon mit Sauerstoff durch Licht verschiedener Wellenlänge: DHAR, *Versl. Akad. Amsterdam* **29** [1920], 490. Kinetik der Oxydation durch Sauerstoff in alkal. Lösung: v. EULER, BRUNIUS, *Ph. Ch.* [A] **139**, 620. Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Oxydation von Hydrochinon durch Sauerstoff oder Luft: LA MER,

Rideal, *Am. Soc.* **46**, 224; Dubrisay, Saint-Maxen, *C. r.* **189**, 694. Bei p_H 8 (in Phosphat- oder Borat-Pufferlösung) wird die Sauerstoffaufnahme durch 0,002 m-Cyanid nicht beeinflußt, durch Glycin herabgesetzt (McCance, *Biochem. J.* **19**, 1023). Die Autoxydation bei p_H 9 und p_H 13 wird durch Blausäure nicht nennenswert gehemmt (Wieland, Franke, *A.* **464**, 178). Beim Schütteln einer Lösung von Hydrochinon mit Glycin entsteht erst eine rote, dann eine braunrote Färbung, wahrscheinlich infolge Bildung von Aminochinon (McC., *Biochem. J.* **19**, 1026; vgl. a. Franke, *A.* **480** [1930], 18). Eine ammoniakalische Hydrochinon-Lösung absorbiert gierig Sauerstoff und bildet allmählich eine Gallerte; bei Anwendung von Natronlauge statt Ammoniak erhält man nach tagelanger Einw. von Sauerstoff braune Nadeln unbekannter Konstitution und eine dunkle Masse (Harger, *Am. Soc.* **46**, 2549). Oxydation zu einer Huminsäure durch Luft oder Kaliumpersulfat in sehr verd. Natronlauge: Eller, Koch, *B.* **53**, 1473.

Beim Behandeln von Hydrochinon mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)- oder Eisen(III)-salzen entstehen wasserlösliche braune huminartige Produkte (Wieland, Franke, *A.* **457**, 6, 54). Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 20°: W., F. Hydrochinon wird durch Methylhydroperoxyd in Wasser, nicht aber in Äther, zu Chinhydron oxydiert (Rieche, Hitz, *B.* **62**, 2460). Hydrochinon wird in ungepufferter saurer Lösung durch Eisen(III)-salze bei p_H 0 teilweise, bei p_H 3—4 fast vollständig zu Chinon dehydriert; im Gegensatz dazu liegt das Redox-Gleichgewicht in 0,6 n-Acetatpuffer bei p_H 5,3 gänzlich auf der Seite von Hydrochinon und Fe^{III} (Franke, *A.* **480** [1930], 1; vgl. Wieland, Franke, *A.* **464**, 159). Verhalten gegen siedende Eisen(III)-chlorid-Lösung: Mörner, *H.* **117**, 79. Die Autoxydation von Hydrochinon in Acetatpuffer wird bei p_H 3,5—4 durch Fe^{II} wesentlich stärker beschleunigt als durch Fe^{III}, während bei p_H 5—6 sich die anfänglichen Unterschiede in der Beschleunigung bald ausgleichen (F.; W., F.). Die Oxydation durch Sauerstoff in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat in Phosphat-Pufferlösung (p_H 7,6) ist bei niedrigem Sauerstoff-Partialdruck (30—40 mm) erheblich verlangsamt (Winogradow, *Bio. Z.* **215**, 355). — Katalytische Oxydation von Hydrochinon in Gegenwart von Kupfersalzen: Aloy, Valdiguié, *Bl.* [4] **33**, 572; V., *C.* **1923** III, 426; in Gegenwart von Uranylacetat: A., V., *Bl.* [4] **35**, 792; in Gegenwart von Mangan(II)-sulfat in alkal. Lösung: Clarens, *Bl.* [4] **35**, 1200. Geschwindigkeit der Autoxydation in Gegenwart von Mangan(II)-chlorid in saurer Pufferlösung: La Mer, Temple, *Pr. nation. Acad. USA.* **15**, 192; *C.* **1929** I, 2613. Bei der Autoxydation von Hydrochinon in Gegenwart einer Mischung von Calciumglykolat und Mangan(II)-acetat entsteht Wasserstoffperoxyd (Wieland, Fischer, *B.* **59**, 1188). Dehydrierung bzw. Oxydation durch Sauerstoff oder Wasserstoffperoxyd in Gegenwart oder Abwesenheit von Tierkohle und von Palladiumschwarz: Wieland, *B.* **54**, 2371; durch Kaliumpersulfat oder Diäthylperoxyd in Wasser oder durch Benzoylperoxyd in Äther in Gegenwart oder Abwesenheit von Palladiumschwarz und von Tierkohle: Wie., *B.* **54**, 2370. Geschwindigkeit der Oxydation von Hydrochinon durch Sauerstoff in Gegenwart von Platinschwarz: Wie., Fi. Reduktion von Methylenblau durch Hydrochinon in Gegenwart von Glycin bei p_H 8 und 80° im Vakuum: McCance, *Biochem. J.* **19**, 1024.

Hydrochinon gibt bei der Oxydation mit Permanganat bei Gegenwart von Silbernitrat und Ammoniumchlorid in Ammoniak geringe Mengen Blausäure (Fosse, Hieulle, *C. r.* **174**, 41). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure nach Angaben von Hesse (*A.* **114** [1860], 300) und Denis (*Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 379; *C.* **1927** I, 721) Chloranil, während nach Ling (*Soc.* **61** [1892], 558) 2.5-Dichlor-hydrochinon und Chlorhydrochinon entstehen. Hydrochinon gibt bei der Oxydation mit Natriumchlorat in Gegenwart von Osmiumtetroxyd in wäßr. Lösung Chinhydron (Hofmann, *B.* **45** [1912], 3333), in salzsaurer Lösung „Dioxydihydrochinon"(?) (Syst. Nr. 797) (Terry, Milas, *Am. Soc.* **48**, 2652). Zur Oxydation mit Silberoxyd oder Blei(IV)-oxyd in Benzol bei 100° vgl. Ingold, *Soc.* **123**, 2086, 2087, 2088. Hydrochinon reduziert Silbernitrat-Lösung entgegen den Angaben von Hlasiwetz, Habermann (*A.* **175** [1875], 68) schon bei gewöhnlicher Temperatur (Messner, *P. C. H.* **61**, 454; *C.* **1920** III, 475). Gibt mit Fehlingscher Lösung eine grüne Färbung; eine Abscheidung von Kupfer(I)-oxyd findet beim Erwärmen sofort, beim Stehenlassen erst nach längerer Zeit statt (M.). Zum Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung vgl. a. Williams, Lasselle, Reed, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 852; *C.* **1926** I, 279. Wird durch Mangan(VII)-oxyd in Schwefelsäure in der Kälte quantitativ oxydiert (Durand, *C. r.* **178**, 1194).

Hydrochinon gibt bei der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel unter Druck in Alkohol oder Wasser bei 130° oder in Wasser bei 115° oder 200° cis- und trans-Chinit (Senderens, Aboulenc, *C. r.* **173**, 1366; vgl. Palfray, Rothstein, *Bl.* [4] **43**, 1124, 1139).

Beim Einleiten von Chlor in eine Mischung von Hydrochinon und Eisessig bzw. Chloroform entstehen je nach den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen Tetrachlorhydrochinon, 2.3-Dichlorhydrochinon und 2.5-Dichlor-hydrochinon (Eckert, Endler, *J. pr.* [2] **104**, 81; Gebauer-Fülnegg, Malnič, *M.* **47**, 403; Conant, Fieser, *Am. Soc.* **45**, 2204). Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf Hydrochinon in Pyridin in der Kälte entsteht N-[2.5-Dioxyphenyl]-pyridiniumbromid; Umsetzung von Hydrochinon mit Jod und Pyridin in Alkohol

liefert das entsprechende Jodid (BARNETT, COOK, DRISCOLL, *Soc.* **123**, 510; vgl. ORTOLEVA, DI STEFANO, *G.* **31** II [1901], 264). Liefert mit Chlorsulfonsäure bei 80° Hydrochinon-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid und geringe Mengen Hydrochinon-disulfonsäure-(2.5)-dichlorid (?) (LITVAY, RIESZ, LANDAU, *B.* **62**, 1866). Beim Erhitzen mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 150—160° erhält man Chloranil, Pentachlorphenol und sehr wenig Chloranilsäure (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 115, 537). Hydrochinon liefert in Äther bei allmählicher Einw. von Äthylhypochlorit unter zeitweiser Kühlung 2.3-Dichlor-hydrochinon (GOLDSCHMIDT, ENDRES, DIRSCH, *B.* **58**, 576). Verhalten bei der Bromierung (vgl. H **6**, 838, 839): FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* **46**, 2502; FR., *Am. Soc.* **48**, 1634; ROSIN, JUST, *Z. ang. Ch.* **42**, 967. Verhalten eines Gemisches aus Hydrochinon und Resorcin bei der Bromierung: FR., H., *Am. Soc.* **46**, 2502. Liefert bei der Oxydation mit Brom und konz. Salpetersäure Bromanil und Bromnitromethane (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **45**, 481).

Gibt mit Thionylchlorid in Gegenwart von etwas Pyridin unterhalb 15° Hydrochinon-O.O-disulfinsäure-dichlorid (S. 844) (GREEN, *Soc.* **1927**, 502). Liefert bei 2-stdg. Schmelzen mit 0,5 Mol Aminosulfonsäure bei 180° hydrochinonsulfonsaures Ammonium, mit 2 Mol Aminosulfonsäure das Ammoniumsalz einer Hydrochinondisulfonsäure (QUILICO, *G.* **57**, 801; vgl. GEBAUER-FÜLNEGG, NEUMANN, *M.* **50**, 236). Einw. von Chlorsulfonsäure s. o. Gleichgewicht der Reaktion mit Arsen(III)-oxyd, mit Arsonoessigsäure und mit Resorcinarsonsäure-(4) in Eisessig bei 25°: ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 281; *C.* **1929** I, 643.

I. II. III.

Einw. von Jodoform in Gegenwart von Zinkchlorid bei 160—180°: SEN, SINHA, SARKAR, *J. indian chem. Soc.* **1**, 306; *C.* **1925** II, 1855. Hydrochinon liefert mit Acetylen in Alkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Quecksilber(II)-oxyd eine in Alkalilauge völlig lösliche, in Wasser unlösliche Substanz, die sich alsbald polymerisiert (WENZKE, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **46**, 180). Beim Aufbewahren mit Xanthydrol in Eisessig entsteht ein Gemisch von 2-Xanthyl-hydrochinon und 2.3-Dixanthyl-hydrochinon (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 101, 109). Liefert mit Acenaphthenchinon in Eisessig in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 2.7-Dioxy-9.9-[naphthoylen-(1.8)]-xanthen (Formel I; Syst. Nr. 2543) (MATEI, *B.* **62**, 2097). Reagiert unter den von FINZI (*M.* **26** [1905], 1135) angegebenen Bedingungen nicht mit Phenylessigsäure oder deren Chlorid (BAKER, EASTWOOD, *Soc.* **1929**, 2900).

IV. V.

Bei der Einw. von Sauerstoff oder Wasserstoffperoxyd auf alkoh. Lösungen von Hydrochinon und primären oder sekundären Alkylaminen erhält man 2.5-Bis-alkylamino-chinone; bei Anwendung von n-Amylamin erhält man außerdem eine dunkelbraune, krystallinische Substanz (HARGER, *Am. Soc.* **46**, 2545). Reaktion mit Dicyclohexylamin: FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 309. Hydrochinon liefert mit Maleinsäureanhydrid beim Eintragen in ein geschmolzenes Gemisch von Natriumchlorid und Aluminiumchlorid bei 180° und Erhitzen auf 200—220° 5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4); reagiert analog mit Bernsteinsäureanhydrid unter Bildung von 5.8-Dioxy-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (ZAHN, OCHWAT, *A.* **462**, 81, 83). Gibt mit Phthalsäureanhydrid in geschmolzenem Natriumchlorid + Aluminiumchlorid bei 120—125° 2'.5'-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (Z., O., *A.* **462**, 93), bei 200° Chinizarin (RAUDNITZ, *B.* **62**, 512); reagiert analog bei 200° mit Chinolinsäureanhydrid unter Bildung von α-Pyrchinizarin (Formel II) (RAU., *B.* **62**, 513), mit Cinchomeronsäureanhydrid unter Bildung von β-Pyrchinizarin (Formel III) (RAU., *B.* **62**, 938); Chinizarin entsteht auch beim Erhitzen von Hydrochinon mit Phthalsäureanhydrid und japanischer saurer Erde auf 260—270° (TANAKA, WATANABE, *Bl. chem. Soc. Japan* **3**, 288; *C.* **1929** I, 752). Hydrochinon liefert beim Erhitzen mit 6-Formyl-cumarin und konz. Schwefelsäure auf 120—130° eine Verbindung $C_{34}H_{22}O_8$ (Formel IV; Syst. Nr. 2957) (SEN, CHAKRAVARTY, *Am. Soc.* **50**, 2435). Beim Erhitzen von 1 Mol Benzoesäure-o-sulfonsäure-endoanhydrid mit ca. 2 Mol Hydrochinon anfangs auf 150°, danach auf 130° entsteht Hydrochinonsulfonphthalein (Formel V; Syst. Nr. 2955) (ORNDORFF, SHAPIRO, *Am. Soc.* **50**, 1731; vgl. SH., *Am. Soc.* **50**, 1772). Einw. von Pyridin in Gegenwart von Brom oder Jod s. S. 835 Z. 2 v. u.

Über die Bildung von Azofarbstoffen bei der Einw. von Hydrochinon auf diazotierte Wolle oder Seide vgl. GROOT, *C.* **1925** I, 168.

Biochemisches Verhalten.

Die Oxydation von Hydrochinon durch Sauerstoff in Gegenwart von Phenolase aus Russula-Pilzen in Phosphatpuffer ($p_H = 7,6$) wird bei niedrigem Sauerstoff-Partialdruck (30 bis 40 mm Hg) erheblich verlangsamt (WINOGRADOW, *Bio. Z.* **215**, 355). Bei der Oxydation durch Tyrosinase aus Mehlwürmern bei p_H 6,0 werden 3 Atome Sauerstoff aufgenommen (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1381; vgl. a. RAPER, SPEAKMAN, *Biochem. J.* **20**, 71). Dehydrierung von Hydrochinon durch Pilzoxydasen: LUTZ, *C. r.* **183**, 96; WIELAND, FISCHER, *B.* **59**, 1185; WIE., SUTTER, *B.* **61**, 1061; durch andere pflanzliche Oxydasen: v. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **181**, 430; durch Oxydasen aus Luzerneblättern bei An- und Abwesenheit von Mangan(II)-sulfat: CLARENS, *Bl.* [4] **35**, 1202, 1204. Wird durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Peroxydase aus Meerrettich oder aus Pferdeleber-Melanom zu einem schwarzen Farbstoff oxydiert (DE COULON, *C. r. Soc. Biol.* **83**, 1452; *C.* **1921** I, 299). Die Reduktion von Methylenblau durch Hydrochinon + Glycin wird durch Tyrosinase beschleunigt (McCANCE, *Biochem. J.* **19**, 1026; vgl. OKUYAMA, *J. Biochem. Tokyo* **10**, 471; *C.* **1929** II, 2054). Hydrochinon hemmt die Autoxydation von α-Naphthol, Guajacol, α-Naphthylamin oder p-Phenylendiamin durch Pilzoxydasen (LUTZ, *C. r.* **183**, 918). Inaktivierung von Malzamylase und Meerrettich-Peroxydase durch Hydrochinon: OPARIN, KURSSANOW, *Bio. Z.* **209**, 193. Einfluß von Hydrochinon auf die Bildung von Melanin in Kartoffelschnitzeln: BOAS, MERKENSCHLAGER, *Bio. Z.* **155**, 215; auf die Geschwindigkeit der alkoh. Gärung: MAMELI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **8**, 561; *C.* **1927** I, 1032; DANN, QUASTEL, *Biochem. J.* **22**, 253.

Ausführliche Angaben über das physiologische Verhalten von Hydrochinon s. bei J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 212; vgl. a. SCREMIN, *R. A. L.* [6] **7**, 1057; HUSTON, LIGHTBODY, *J. biol. Chem.* **76**, 549. Bactericide Wirkung: MORGAN, COOPER, *Biochem. J.* **15**, 591; COOPER, WOODHOUSE, *Biochem. J.* **17**, 601; COOPER, FORSTNER, *Biochem. J.* **18**, 944; *J. Soc. chem. Ind.* **45** [1926], 94 T; CAIUS, NAIDU, JANG, *C.* **1929** II, 56. Wachstumshemmende Wirkung auf Bac. tuberculosis: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 133; *C.* **1925** I, 2699. Giftwirkung auf Paramaecien: HEGNER, SHAW, MANWELL, *Am. J. Hyg.* **8** [1928], 571.

Verwendung; Analytisches.

Zur Verwendung von Hydrochinon als photographischer Entwickler vgl. J. M. EDER, Ausführliches Handbuch der Photographie, 6. Aufl., Bd. III, Tl. 2 [Halle 1930], S. 111; W. MEIDINGER, Die theoretischen Grundlagen der photographischen Prozesse [Wien 1932], S. 195. — Verwendung zur Herstellung chlorechter Schwefelfarbstoffe: KALLE & Co., D.R.P. 432177, 450864; *C.* **1927** I, 2368; **1928** I, 262; *Frdl.* **15**, 810, 811.

Literatur über Reinheitsprüfung, Nachweis und Bestimmung von Hydrochinon: BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. I [Berlin 1931], S. 422, 503; Bd. III [Berlin 1932], S. 927; Bd. V [Berlin 1934], S. 1244; Ergänzungswerk zur 8. Aufl. von J. D'ANS, Bd. I [Berlin 1939], S. 74; Bd. III [Berlin 1940], S. 724. — H. MEYER, Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen [Berlin 1933], S. 257. — Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 244.

Farbreaktionen. Hydrochinon gibt beim Erwärmen mit sehr verd. Kupfersalz-Lösung unter Zusatz einiger Tropfen 0,01 n-Salzsäure eine intensiv blaue Färbung (empfindlicher und spezifischer Nachweis für Kupfer und Hydrochinon) (ALOY, VALDIGUIÉ, *Bl.* [4] **31**, 1176). Eine 1%ige Lösung von Hydrochinon in 50%iger Essigsäure färbt sich auf Zusatz von Nitrit-Lösungen gelb; die Grenze dieser Farbreaktion liegt bei 0,005 g N_2O_3 pro Liter (VÁGI, *Fr.* **66**, 102). Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium bei Gegenwart von Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **67**, 567; *C.* **1926** II, 2207. Gibt mit Selendioxyd oder Natriumselenit in konz. Schwefelsäure eine braune bis purpurne Färbung mit grünem Schein (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 813; *C.* **1926** II, 926). Mit Ammoniummetavanadat in konz. Schwefelsäure entsteht eine braungelbe, beim Erwärmen in Schwarzbraun übergehende Färbung; beim Übersättigen mit Natronlauge erhält man einen braunen Niederschlag (PARRI, *Giorn. Farm. Chim.* **72**, 246; *C.* **1924** I, 692). Die Lösungen von Hydrochinon in Äther oder Wasser geben mit Phosphormolybdänsäure eine blaue Färbung, die sich auf Zusatz von Ammoniak nicht verändert (BRAUER, *Ch. Z.* **50**, 553; *C.* **1926** II, 1556; ALTEERTHUM, *Z. ang. Ch.* **42**, 6; vgl. MALAPRADE, *A. ch.* [10] **11**, 216). Gibt mit einem Gemisch aus Wolframsäure, Phosphorsäure und wenig Molybdänsäure in verd. Salzsäure eine violette Lösung (REIF, *Bio. Z.* **161**, 129; vgl. DOGADKIN, JANOWSKAJA, *Bio. Z.* **213**, 88); die Färbung tritt noch in einer Verdünnung des Hydrochinons von 1:300000 auf (REIF); Anwendung dieser Farbreaktion zur

colorimetrischen Bestimmung von Phosphaten in physiologischen Flüssigkeiten: BELL, DOISY, *J. biol. Chem.* **44**, 55; BRIGGS, *J. biol. Chem.* **53**, 13. Eine 0,2%ige Hydrochinon-Lösung gibt mit Uranylacetat eine rote Lösung, aus der beim Erwärmen auf 100° das Oxyd U_3O_8 ausfällt (ALOY, VALDIGUIÉ, *C. r.* **176**, 1231).

Farbreaktionen mit Formaldehyd, Dioxyaceton und Weinsäure in konz. Schwefelsäure: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 251; *C.* **1929** II, 2702; mit verschiedenen Aldehyden in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68**, 563, 565; *C.* **1927** II, 2696; mit ätherischen Ölen in alkoh. Schwefelsäure: E., *Mag. gyógysz. Társ. Ért.* **4**, 295—311; *C.* **1928** II, 2199. Gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure ebenso wie viele andere Phenole eine orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 375; *C.* **1927** II, 143). Versetzt man 1 cm³ einer ca. 15%igen Lösung von p-Toluolsulfonsäure-chloramid-Natrium in der Kälte mit 4 cm³ einer 10%igen wäßrigen Hydrochinon-Lösung, so entsteht eine rote, rasch in Braunrot übergehende Färbung (BERTHELOT, MICHEL, *Bl. Sci. pharmacol.* **26**, 405; *C.* **1920** II, 425).

Nachweis durch Überführung in Hydrochinonphthalein oder Chinizarin und spektroskopische Untersuchung dieser Farbstoffe in Alkohol bzw. konz. Schwefelsäure: FORMÁNEK, KNOP, *Fr.* **56** [1917], 290, 291. — Mikrochemischer Nachweis durch Überführung in Chinhydrone und durch Addition von 4-Nitroso-dimethylanilin: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 35, 38. — Versuche zum Nachweis neben anderen Phenolen durch Fällung mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 254, 259; *C.* **1929** II, 2703. Analysengang zum Nachweis von Hydrochinon in pharmazeutischen Präparaten: ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* **41** [1926], 503.

Bestimmung. Man oxydiert eine wäßr. Hydrochinon-Lösung mit 10%iger Eisen(III)-chlorid-Lösung, extrahiert mehrmals mit Chloroform und bestimmt das in den vereinigten Chloroform-Auszügen enthaltene Chinon jodometrisch; diese Methode kann auch zum Nachweis und zur Bestimmung von Hydrochinon in Gegenwart anderer Phenole angewandt werden (BÖCK, LOCK, *M.* **53/54**, 891). Zur jodometrischen Bestimmung (H 842) vgl. VALEUR, *Bl.* [3] **23** [1900], 60; SÖRENSEN, SÖRENSEN, LINDERSTRÖM-LANG, *A. ch.* [9] **16**, 313; I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, 2. Aufl. 2. Tl. [Berlin 1931], S. 493; K., *R.* **45**, 748. Läßt sich auch in Gegenwart von Phenol oder Kresol mit Dichromat in verd. Salzsäure oder Schwefelsäure, am besten bei 40—60°, unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator quantitativ bestimmen; die Titration kann auch nach der potentiometrischen Methode durchgeführt werden (KOLTHOFF, Maßanalyse, S. 533; *R.* **45**, 749).

Additionelle Verbindungen und Salze des Hydrochinons.

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_6O_2 + C_6H_3O_6N_3$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: ca. 130° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **99** [1911], 216). — Verbindung mit Oxalsäure $C_6H_6O_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Eisessig). F: 197° (FEIGL, KOBILIANSKY, *B.* **58**, 1488), 216° (Zers.) (MADINAVEITIA, SOROLLA, *An. Soc. españ.* **14** [1916], 304). Wird durch Wasser in die Komponenten gespalten (F., K.; M., S.). — Verbindung mit Harnstoff $C_6H_6O_2 + CH_4ON_2$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. E: 130° (PUSCHIN, KÖNIG, *M.* **49**, 79). Bildet Eutektika mit Hydrochinon (F: 125°; 63 Mol-% Hydrochinon) und mit Harnstoff (F: 110°; 20 Mol-% Hydrochinon).

$C_6H_6O_2 + 2NH_3$. Prismen. Dissoziiert an der Luft (BRINER, MORF, *Helv.* **11**, 936). — Verbindung mit Hydrazin $C_6H_6O_2 + N_2H_4$ (H 842). *B.* Aus geschmolzenem Hydrochinon und Hydrazin (E. MÜLLER, KRAEMER-WILLENBERG, *B.* **57**, 580). Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther. Gibt beim Erhitzen mit 3 Mol Hydrazin im Rohr auf 120° eine aus Wasser in Tafeln krystallisierende Verbindung (F: ca. 129°). — Saures Natriumsalz $NaC_6H_5O_2 + 4C_6H_6O_2$. *B.* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung von Hydrochinon in Natronlauge (H. MEYER, *Fr.* **64**, 78). Unbeständige Krystalle. — Saures Kaliumsalz $KC_6H_5O_2 + 7C_6H_6O_2$. *B.* Analog dem Natriumsalz (MEYER). Unbeständige Krystalle. — $C_6H_4O_2Cl_2Hg_2 = C_6H_4(O\cdot HgCl)_2$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Weißer Niederschlag. Zersetzt sich bei 160° (NEOGI, CHATTERJI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 227; *C.* **1928** II, 982). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln und verd. Mineralsäuren. Wird durch Natronlauge und Ammoniak zersetzt. — $C_6H_4O_2Br_6Al_2 = C_6H_4(OAlBr_3)_2$. *B.* Beim Kochen der Verbindung von Hydrochinondimethyläther mit 2 Mol $AlBr_3$ (S. 840) mit Benzol (PFEIFFER, HAACK, *A.* **460**, 172). Blaßgelbe Nadeln. Liefert beim Behandeln mit Wasser Hydrochinon.

Verbindung mit Dimethylamin $C_6H_6O_2 + C_2H_7N$ (H 842). *B.* Aus 1 Mol Hydrochinon und 3,4 Mol Dimethylamin in Äther unter Eiskühlung (HARGER, *Am. Soc.* **46**, 2538). Krystalle (aus Äther). F: 127°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, löslich in Benzol und Petroläther. Gibt an der Luft allmählich Dimethylamin ab und wird trübe. Oxydiert sich in wäßr. Lösung an der Luft; bei der Oxydation in Gegenwart von Dimethylamin bildet sich 2.5-Bis-dimethylamino-benzochinon-(1.4) (H., *Am. Soc.* **46**, 2538; *Pr. nation. Acad. USA.* **8**, 57; *C.* **1922** III, 355). — Verbindung mit Äthylamin

$C_6H_6O_2 + C_2H_7N$. *B.* Aus 1 Mol Hydrochinon und 4,1 Mol Äthylamin in Äther (HARGER, *Am. Soc.* **46**, 2539). Krystalle. F: 87—90°. Gibt in trocknem Zustand sehr langsam Äthylamin ab. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, löslich in Benzol und Petroläther. Oxydiert sich in alkoh. Lösung an der Luft unter Bildung von 2.5-Bis-äthylamino-benzochinon-(1.4). — Verbindung mit Diäthylamin $2C_6H_6O_2 + C_4H_{11}N$. *B.* Aus 1 Mol Hydrochinon und 2,1 Mol Diäthylamin in Äther unter Eiskühlung (HARGER, *Am. Soc.* **46**, 2538). Prismen. F: 134°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit stark alkalischer Reaktion sowie in Äther, schwer in Benzol und Benzin. Gibt in siedendem Toluol etwas Diäthylamin ab. Oxydiert sich in wäßr. Lösung an der Luft und wird erst rötlich, dann braun. [AMMERLAHN und PALLUTZ]

Funktionelle Derivate des Hydrochinons.

1-Oxy-4-methoxy-benzol, Hydrochinonmonomethyläther $C_7H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 843; E I 415). *B.* Neben Hydrochinondimethyläther beim Behandeln von Hydrochinon mit Dimethylsulfat in Alkalilauge (ULLMANN, *A.* **327** [1903], 116; KOHN, GUTTMANN, *M.* **45**, 581; HELFER, *Helv.* 7, 951; ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 393). — Krystalle (aus Petroläther). F: 56° (R., S.); der Schmelzpunkt fällt beim Aufbewahren auf 55°, beim Erhitzen auf ca. 200° und raschen Abkühlen auf 53° und steigt beim Aufbewahren wieder auf 55° (R., S.). Tesla-Luminescenzspektrum des Dampfes: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. — Ist oberhalb des Schmelzpunkts mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1488). Gemische aus Borsäure und wenig Hydrochinon-monomethyläther zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 658). Hemmt die Oxydation von Seifen durch Sauerstoff oder Luft (SMITH, WOOD, *Ind. Eng. Chem.* **18** [1926], 692).

Geht bei der elektrolytischen Oxydation in 2n-Schwefelsäure an einer Blei(IV)-oxyd-Anode quantitativ in Chinon über (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* 7, 133). Bei der Einw. von Blei(IV)-oxyd in feuchtem Äther bei 0° entsteht eine leicht zersetzliche kornblumenblaue Lösung, die beim Abkühlen in Kältemischung heller wird (GOLDSCHMIDT, *B.* **55**, 3197). Geschwindigkeit der Oxydation durch Kaliumeisen(III)-cyanid, Kaliummolybdän(V)-cyanid oder Kaliumwolfram(V)-cyanid bei 23° und p_H 0,76—8,9: CONANT, PRATT, *Am. Soc.* **48**, 3223, 3229. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 130—135° entsteht ein Gemisch von cis- und trans-Cyclohexandiol-(1.4)-monomethyläther, bei der Hydrierung in verd. Essigsäure in Gegenwart von Platinschwarz entstehen daneben in je nach der Konzentration der Essigsäure wechselnde Mengen Cyclohexan, Cyclohexanol und Methylcyclohexyläther (HELFER, *Helv.* 7, 951). Bei der Einw. von 1 Mol Brom in kaltem Schwefelkohlenstoff entsteht 2-Brom-hydrochinon-4-methyläther (IRVINE, SMITH, *Soc.* **1927**, 74); Einw. von 2 Mol Brom in Eisessig und nachfolgende Methylierung ergibt 2.5-Dibrom-hydrochinon-dimethyläther (KOHN, GUTTMANN, *M.* **45**, 582; I., SM.) und 2.6-Dibrom-hydrochinon-dimethyläther (I., SM.); bei der Einw. von überschüssigem unverdünntem Brom oder von 3 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff erhält man 2.3.5-Tribrom-hydrochinon-1-methyläther (K., GRÜN, *M.* **45**, 665).

Liefert mit 3.4.5-Trijod-1-nitro-benzol und wasserfreiem Kaliumcarbonat in siedendem Methyläthylketon 2′.6′-Dijod-4′-nitro-4-methoxy-diphenyläther (HARINGTON, BARGER, *Biochem. J.* **21**, 175). Beim allmählichen Erwärmen mit Benzylchlorid und Zinkchlorid auf 100° entsteht 2-Oxy-5-methoxy-diphenylmethan (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 559). Liefert bei 4-tägigem Aufbewahren mit 35%iger Formaldehyd-Lösung und Kalkwasser im geschlossenen Gefäß 2-Oxy-5-methoxy-benzylalkohol und 2.6-Bis-oxymethyl-hydrochinon-4-methyläther (HELFER, *Helv.* 7, 955). Beim Erhitzen von Hydrochinon-monomethyläther mit 2.3.4.6-Tetramethyl-d-glucose in Gegenwart von Chlorwasserstoff und wasserfreiem Natriumsulfat in Benzol im Rohr auf 110° entsteht Pentamethyl-arbutin (Syst. Nr. 4753 E) (MACBETH, MACKAY, *Soc.* **123**, 721).

Nimmt bei der Autoxydation in Gegenwart von Tyrosinase aus Mehlwürmern bei p_H 7,0 3 Atome Sauerstoff auf (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1381). Beim Leiten von Luft durch ein Gemisch aus Hydrochinonmonomethyläther, Anilin und Tyrosinase-Lösung bei p_H 6,5—7,0 entsteht ein leuchtend rotes Anilinochinon (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1379). Wirkung auf Paramaecien: HEGNER, SHAW, MANWELL, *Am. J. Hyg.* **8** [1928], 571. — Gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 375; *C.* **1927** II, 143).

1.4-Dimethoxy-benzol, Hydrochinondimethyläther $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ (H 843; E I 416). Zur Bildung aus Hydrochinon und Dimethylsulfat in Alkalilauge vgl. DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 440. — Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* **102**, 332. Kathodenluminescenz: MARSH, *Soc.* **1927**, 128. Tesla-Luminescenzspektrum des Dampfes: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402. Dipolmoment

$\mu \times 10^{18}$: 1,74 (verd. Lösung; Benzol) (HASSEL, NAESHAGEN, *Ph. Ch.* [B] **6**, 158). Thermische Analyse der binären Systeme mit 1.3-Dinitro-benzol, 2.4-Dinitro-toluol, 2.4.6-Trinitro-toluol und Pikrinsäure: GIUA, MARCELLINO, *G.* **50** I, 351, 352, 353, 354. Gemische aus Borsäure und wenig Hydrochinondimethyläther zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659).

Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in 2n-Schwefelsäure an einer Blei(IV)-oxyd-Anode Chinon, Methanol und andere Produkte (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* **7**, 136). Bei 12-stdg. Einw. von Zinkcyanid und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol bei 50° und nachfolgender Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit 3n-Salzsäure entsteht 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd (GULLAND, VIRDEN, *Soc.* **1928**, 1481). Bei der Kondensation mit Dimethylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bilden sich neben 2-Isobutyryl-hydrochinon-monomethyläther geringe Mengen 4-Oxy-7-methoxy-2.2-dimethyl-indandion-(1.3) und 4.7-Dimethoxy-2.2-dimethyl-indandion-(1.3) (FLEISCHER, *A.* **422**, 238, 258). Liefert bei der Kondensation mit Zimtsäurechlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, zuletzt bei 50°, 2'.5'-Dimethoxy-chalkon $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ (SIMONIS, DANISCHEWSKY, *B.* **59**, 2915). Gibt mit reinem Bromcyan und Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 2.5-Dimethoxy-benzonitril und wenig 2-Oxy-5-methoxy-benzonitril (?) (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* **3**, 263, 271).

Verbindungen mit Aluminiumbromid: $C_8H_{10}O_2 + AlBr_3$. Nadeln (aus Ligroin + Petroläther) (PFEIFFER, HAACK, *A.* **460**, 171). Sehr leicht löslich in heißem Petroläther. Geht bei Einw. von weiterem Aluminiumbromid in die nachfolgende Verbindung über. — $C_8H_{10}O_2 + 2AlBr_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Benzol) (PFEIFFER, HAACK, *A.* **460**, 171). Schwer löslich in heißem Benzol, unlöslich in heißem Ligroin und Petroläther. Liefert beim Kochen mit Benzol die Verbindung $C_6H_4(O \cdot AlBr_2)_2$ (S. 838).

1-Oxy-4-äthoxy-benzol, Hydrochinonmonoäthyläther $C_8H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 843; E I 416). Ist oberhalb des Schmelzpunkts mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1488).

1-Methoxy-4-äthoxy-benzol, Hydrochinon-methyläther-äthyläther, 4-Äthoxy-anisol $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 844). *B.* Durch Erhitzen von Hydrochinon-monomethyläther mit Äthyljodid in alkoh. Kaliumäthylat-Lösung (ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 396). — F: 36—37°. Kp_{754}: 216—217°. — Liefert bei allmählichem Zusatz von Salpetersäure (D: 1,42) und Eisessig in der Kälte 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-äthyläther und 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-äthyläther.

1.4-Diäthoxy-benzol, Hydrochinondiäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(O \cdot C_2H_5)_2$ (H 844; E I 416). *B.* Beim Kochen von Hydrochinon mit p-Toluolsulfonsäureäthylester in verd. Natronlauge (FINZI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 46; *C.* **1925** I, 2491). — Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 1,77 (verd. Lösung; Benzol) (HASSEL, NAESHAGEN, *Ph. Ch.* [B] **6**, 158), 1,7 (verd. Lösung; Benzol) (WEISSBERGER, WILLIAMS, *Ph. Ch.* [B] **3**, 371; WI., *Phys. Z.* **29**, 272; *C.* **1928** II, 1060); bei 20°: 1,72, bei 40°: 1,92, bei 60°: 2,00 (verd. Lösung; Benzol) (WERNER, *Ph. Ch.* [B] **4**, 398). — Gibt bei der Kondensation mit Trichloracetonitril bei Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser Hydrochinon-äthyläther-trichloracetat (HOUBEN, FISCHER, *B.* **60**, 1769). Liefert mit 1 Mol Zimtsäurechlorid und 1 Mol Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung und nachfolgendem Erwärmen auf 50° 2'-Oxy-5'-äthoxy-chalkon (SIMONIS, LEAR, *B.* **59**, 2912).

Hydrochinon-methyläther-propyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (H 844). *B.* Durch Erhitzen von Hydrochinonmonomethyläther und Propyljodid in alkoh. Kaliumäthylat-Lösung (ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 398). — F: 26—27°. Kp_{15}: 135°. — Liefert bei allmählichem Zusatz von Salpetersäure (D: 1,42) und Eisessig in der Kälte 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-propyläther und 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-propyläther.

Hydrochinon-methyläther-butyläther $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Hydrochinonmonomethyläther und Butylbromid mit Natriumbutylat in Butylalkohol oder mit Natriummethylat in Aceton (CLARKE, ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1927**, 2651). — Tafeln (aus wasserhaltigem Methanol). F: 24,5—25,5°.

Hydrochinon-methyläther-isoamyläther $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_5H_{11}$ (H 844). *B.* Durch Bestrahlung einer siedenden, mit Kupferacetat versetzten Lösung von 4-Brom-anisol und Natriumisoamylat in Isoamylalkohol mit ultraviolettem Licht (ROSENMUND, LUXAT, TIEDEMANN, *B.* **56**, 1955).

Hydrochinonmonoallyläther $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Neben Hydrochinondiallyläther beim Behandeln von Hydrochinon mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton, zuletzt bei Siedetemperatur (HAHN, STENNER, *H.* **181**, 94). — Krystalle (aus Petroläther). F: 43°. Löslich in Natronlauge unter Braunfärbung.

Hydrochinon-methyläther-allyläther $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von Hydrochinonmonomethyläther mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **102**, 43). — Öl. Kp_{12}: 119—120°. — Lagert sich beim Kochen mit Dimethylanilin in 2-Oxy-5-methoxy-1-allyl-benzol um.

Hydrochinondiallyläther $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2)_2$. *B.* s. o. bei Hydrochinon-monoallyläther. Krystalle (aus Petroläther). F: 36—37° (HAHN, STENNER, *H.* **181**, 94).

Hydrochinonmonophenyläther, 4-Oxy-diphenyläther $C_{12}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 844). *B.* Beim Kochen von Hydrochinon-methyläther-phenyläther mit Jodwasserstoffsäure (HARINGTON, *Biochem. J.* **20**, 310). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Phenylmagnesiumbromid mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Äther (ODDO, BINAGHI, *R. A. L.* [5] **32** II, 352; *G.* **54**, 200).

Hydrochinon-methyläther-phenyläther, 4-Methoxy-diphenyläther $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-anisol und Phenol (HARINGTON, *Biochem. J.* **20**, 310) oder von Hydrochinonmonomethyläther und Brombenzol (LEA, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 412) mit Kaliumhydroxyd und Kupferpulver auf 235—240°. — Leicht bewegliches Öl. Krystallisiert bei —10° und schmilzt bei Zimmertemperatur (L., R.). Kp: 293° bis 296° (H.); Kp_{32}: 186° (L., R.). — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Hydrochinonmonophenyläther (H.). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei ca. 15° 3-Nitro-4-methoxy-diphenyläther (L., R.). Bei der Einw. von wasserfreier Blausäure und Chlorwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol entsteht 4-Methoxy-4'-formyl-diphenyläther (Syst. Nr. 746).

2'.6'-Dichlor-4'-nitro-4-methoxy-diphenyläther $C_{13}H_9O_4NCl_2$, s. nebenstehende Formel (X = Cl). *B.* Beim Kochen von Hydrochinon-monomethyläther mit 3.5-Dichlor-4-jod-1-nitro-benzol und Kaliumcarbonat in Methyläthylketon (SCHUEGRAF, *Helv.* **12**, 412). — Prismen (aus Eisessig oder Methyläthylketon). F: 147°.

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_2X_2 \cdot NO_2$

2'.6'-Dibrom-4'-nitro-4-methoxy-diphenyläther $C_{13}H_9O_4NBr_2$, s. obenstehende Formel (X = Br). *B.* Beim Kochen von Hydrochinon-monomethyläther mit 3.5-Dibrom-4-jod-1-nitro-benzol und Kaliumcarbonat in Methyläthylketon (SCHUEGRAF, *Helv.* **12**, 408). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig oder Methyläthylketon). F: 151—152°. Löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Methyläthylketon, schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

2'.6'-Dijod-4'-nitro-4-methoxy-diphenyläther $C_{13}H_9O_4NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Hydrochinon-monomethyläther mit 3.4.5-Trijod-1-nitrobenzol und Kaliumcarbonat in Methyläthylketon (HARINGTON, BARGER, *Biochem. J.* **21**, 175). —Gelbe Prismen (aus Methyläthylketon). F: 144°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Chloroform und Eisessig.

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_2I_2 \cdot NO_2$

Hydrochinon-mono-p-tolyläther, 4'-Oxy-4-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von Hydrochinon-methyläther-p-tolyläther mit 10 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (HARINGTON, *Biochem. J.* **20**, 309). Neben anderen Produkten beim Schmelzen von β-[4-(4-Oxy-phenoxy)-phenyl]-alanin („Desjodothyroxin") mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser bei 250—260° (H., *Biochem. J.* **20**, 305). — Blättchen (aus Ligroin). F: 72—73°. Geht beim Erhitzen nach schneller Krystallisation oder beim Sublimieren in eine 2. Modifikation vom Schmelzpunkt 56° über. Mäßig löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser, leicht in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther.

Hydrochinon-methyläther-p-tolyläther, 4'-Methoxy-4-methyl-diphenyläther $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen von 4-Brom-anisol mit p-Kresol in Gegenwart von Kaliumhydroxyd und wenig Kupfer auf 235° (HARINGTON, *Biochem. J.* **20**, 309). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 47—48°. — Beim Kochen mit 1 n-Kaliumpermanganat-Lösung entsteht 4'-Methoxy-diphenyläther-carbonsäure-(4). Liefert beim Kochen mit 10 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) Hydrochinon-mono-p-tolyläther.

Hydrochinon-methyläther-[4-nitro-benzyläther], [4-Methoxy-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{14}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von Hydrochinonmonomethyläther und 4-Nitro-benzylbromid in methylalkoholischer Kalilauge (ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 400) oder in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 657). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 87,5° (R., S.), 88° (P., A.). Schwer löslich in kaltem Methanol und Alkohol, leicht in Benzol (R., S.). — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (P., A.). Liefert

bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei 22—25° 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-[4-nitro-benzyläther] und 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-[4-nitro-benzyläther] (R., S.).

[β-Phenoxy-äthyl]-[4-oxy-phenyl]-äther, Äthylenglykol-phenyläther-[4-oxy-phenyläther] $C_{14}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther mit überschüssigem Hydrochinon und wenig wäßr. Kalilauge, neben wenig Hydrochinon-bis-[β-phenoxy-äthyläther] (KOHN, BENCZER, *A.* **433**, 307). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152—154°.

Äthylenglykol-bis-[4-oxy-phenyläther], Bishydrochinonäthylenäther $C_{14}H_{14}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 845). *B.* Beim Kochen von Äthylenbromid mit überschüssigem Hydrochinon und wenig wäßr. Kalilauge (KOHN, WILHELM, *M.* **43**, 551). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin(?) (HLAWATSCH). F: 222—224° (K., Wi.). Über ein krystallin-flüssig schmelzendes Gemisch mit Äthylenglykol-bis-[4-anisoyloxy-phenyläther] vgl. WALTER, *B.* **58**, 2306.

[β-Phenoxy-äthyl]-[4-methoxy-phenyl]-äther, Äthylenglykol-phenyläther-[4-methoxy-phenyläther] $C_{15}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Hydrochinonmonomethyläther mit [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther und Natriumäthylat-Lösung (KOHN, BENCZER, *A.* **433**, 308). Aus Äthylenglykol-phenyläther-[4-oxy-phenyläther] und Dimethylsulfat in wäßr. Kalilauge (K., B., *A.* **433**, 308). — Krystalle (aus Alkohol). F: 103—104°.

Äthylenglykol-bis-[4-methoxy-phenyläther] $C_{16}H_{18}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2 Mol Hydrochinonmonomethyläther mit 1 Mol Äthylenbromid und 2 Mol Natriumäthylat in Alkohol (KOHN, WILHELM, *M.* **43**, 552). Aus Äthylenglykol-bis-[4-oxy-phenyläther] und überschüssigem Dimethylsulfat in wäßr. Kalilauge (K., W., *M.* **43**, 552). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148—150°.

Hydrochinon-bis-[β-phenoxy-äthyläther] $C_{22}H_{22}O_4 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Äthylenglykol-phenyläther-[4-oxy-phenyläther] beim Kochen von [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther mit überschüssigem Hydrochinon und wenig wäßr. Kalilauge (KOHN, BENCZER, *A.* **433**, 308, 309). Beim Kochen von [β-Phenoxy-äthyl]-[4-oxy-phenyl]-äther mit 1 Mol [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther und Natriumäthylat-Lösung (K., B., *A.* **433**, 309). — Blättchen (aus Toluol). F: 180°. Unlöslich in wäßr. Alkalien.

Äthylenglykol-bis-[4-(β-phenoxy-äthoxy)-phenyläther] $C_{30}H_{30}O_6 = [C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B.* In ca. 20%iger Ausbeute beim Kochen von [β-Phenoxy-äthyl]-[4-oxy-phenyl]-äther mit Äthylenbromid und Natriumäthylat in Alkohol (KOHN, BENCZER, *A.* **433**, 310). Aus Äthylenglykol-bis-[4-oxy-phenyläther] beim Kochen mit [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther und Natriumäthylat-Lösung (K., B., *A.* **433**, 310). — Nadeln (aus Benzoesäureäthylester oder Dekalin). F: 217°.

[γ-Phenoxy-propyl]-[4-oxy-phenyl]-äther, Trimethylenglykol-phenyläther-[4-oxy-phenyläther] $C_{15}H_{16}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther mit überschüssigem Hydrochinon und wenig wäßr. Kalilauge (KOHN, BENCZER, *A.* **433**, 311). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63°.

Trimethylenglykol-bis-[4-oxy-phenyläther], Bishydrochinontrimethylenäther $C_{15}H_{16}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Trimethylenbromid mit überschüssigem Hydrochinon und wenig wäßr. Kalilauge (KOHN, WILHELM, *M.* **43**, 552). — Krystalle (aus Wasser). Rhombisch(?) (HLAWATSCH). F: 142—144°.

[γ-Phenoxy-propyl]-[4-methoxy-phenyl]-äther, Trimethylenglykol-phenyläther-[4-methoxy-phenyläther] $C_{16}H_{18}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Hydrochinonmonomethyläther mit [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther und Natriumäthylat-Lösung (KOHN, BENCZER, *A.* **433**, 312). Aus [γ-Phenoxy-propyl]-[4-oxy-phenyl]-äther und Dimethylsulfat in wäßr. Kalilauge (K., B., *A.* **433**, 311). — Blättchen (aus Alkohol). F: 44—46°.

Trimethylenglykol-bis-[4-methoxy-phenyläther] $C_{17}H_{20}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Hydrochinonmonomethyläther mit Trimethylenbromid und Natriumäthylat-Lösung (KOHN, WILHELM, *M.* **43**, 553). Aus Trimethylenglykol-bis-[4-oxy-phenyläther] und überschüssigem Dimethylsulfat in wäßr. Kalilauge (K., W., *M.* **43**, 553). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84—85°.

Hydrochinon-[β-phenoxy-äthyläther]-[γ-phenoxy-propyläther] $C_{23}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von [β-Phenoxy-äthyl]-[4-oxy-phenyl]-äther mit [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther oder von [γ-Phenoxy-propyl]-[4-oxy-phenyl]-äther mit [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther in Natriumäthylat-Lösung (KOHN, BENCZER, *A.* **433**, 312). — Blättchen (aus Toluol). F: 114—115°.

Trimethylenglykol-bis-[4-(β-phenoxy-äthoxy)-phenyläther] $C_{31}H_{32}O_6$ = $(C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Beim Kochen von [β-Phenoxy-äthyl]-[4-oxy-phenyl]-äther mit Trimethylenbromid oder von Trimethylenglykol-bis-[4-oxy-phenyläther] mit [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther in Natriumäthylat-Lösung (KOHN, BENCZER, *A.* **433**, 310, 311). — Blättchen (aus Toluol). F: 174—175°.

Äthylenglykol-bis-[4-(γ-phenoxy-propyloxy)-phenyläther] $C_{32}H_{34}O_6$ = $(C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2-)_2$. *B.* Beim Kochen von [γ-Phenoxy-propyl]-[4-oxy-phenyl]-äther mit Äthylenbromid oder von Äthylenglykol-bis-[4-oxy-phenyläther] mit [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther in Natriumäthylat-Lösung (KOHN, BENCZER, *A.* **433**, 313). — Blättchen (aus Toluol). F: 149°.

Hydrochinon-bis-[γ-phenoxy-propyläther] $C_{24}H_{26}O_4$ = $C_6H_4(O\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von [γ-Phenoxy-propyl]-[4-oxy-phenyl]-äther mit [γ-Brom-propyl]-phenyläther und Natriumäthylat-Lösung (KOHN, BENCZER, *A.* **433**, 312). — Stäbchen (aus Toluol). F: 120°.

Trimethylenglykol-bis-[4-(γ-phenoxy-propyloxy)-phenyläther] $C_{33}H_{36}O_6$ = $(C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Beim Kochen von [γ-Phenoxy-propyl]-[4-oxy-phenyl]-äther mit Trimethylenbromid oder von Trimethylenglykol-bis-[4-oxy-phenyläther] mit [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther in Natriumäthylat-Lösung (KOHN, BENCZER, *A.* **433**, 313). — Nadeln (aus Toluol). F: 147°.

3.4'-Dimethoxy-diphenyläther $C_{14}H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-anisol mit dem Kaliumsalz des Resorcinmonomethyläthers in Gegenwart von Kupfer (DORAN, *Am. Soc.* **51**, 3449). — Hellbraunes Öl von angenehmem Geruch. Kp: 336—338°. Löslich in Alkohol.

4.4'-Diphenoxy-diphenyläther $C_{24}H_{18}O_3$ = $(C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2O$ (H 845). Liefert mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Temperaturen zwischen 0° und 50—60° 4.4'-Bis-[4-benzoyl-phenoxy]-diphenyläther (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **124**, 123).

4-Methoxy-phenoxyacetaldehyd $C_9H_{10}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen des Diäthylacetals (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1166). — Gelbliches, allmählich erstarrendes Öl. Kp_{14}: 143—144°. D^{20}: 1,176; n_D^{20}: 1,5383 (unterkühlt Schmeckt prickelnd.

Diäthylacetal $C_{13}H_{20}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 846). *B.* Beim Kochen von Hydrochinonmonomethyläther und Chloracetal mit Kaliumhydroxyd und Kupferpulver (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1166). — Kp_{15}: 166—168°. D^{20}: 1,058. n_D^{20}: 1,4954.

Semicarbazon $C_{10}H_{13}O_3N_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 168—169° (Maquennescher Block) (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1166). Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser und Äther.

Hydrochinon-äthyläther-trichloracetat, 4-Trichloracetoxy-phenetol $C_{10}H_9O_3Cl_3$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Beim Sättigen einer Mischung von Hydrochinondiäthyläther, Trichloracetonitril, Zinkchlorid und wenig absol. Äther mit Chlorwasserstoff und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (HOUBEN, FISCHER, *B.* **60**, 1769). — Krystalle (aus Petroläther). F: 49—50°. — Liefert bei der Verseifung mit Natronlauge Hydrochinonmonoäthyläther.

Äthylenglykol-bis-[4-acetoxy-phenyläther] $C_{18}H_{18}O_6$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 846). F: 138° (VORLÄNDER, SELKE, *Ph. Ch.* **129**, 461).

1.4-Diacetoxy-benzol, Hydrochinon-diacetat $C_{10}H_{10}O_4$ = $C_6H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 846; E I 416). *B.* Durch Kochen von Bis-chlorthionyl-hydrochinon (S. 844) mit Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid (GREEN, *Soc.* **1927**, 503). Aus Cyclohexandion-(1.4) und aus 1.1.4.4-Tetraacetoxy-cyclohexan beim Erwärmen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (DIMROTH, EBER, WEHR, *A.* **446**, 143). — F: 121,5—122,5° (korr.) (WEISSBERGER, WILLIAMS, *Ph. Ch.* [B] **3**, 369), 122° (DIM., E., W.), 123° (G.), 124—125° (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2369). Dipolmoment $\mu\times10^{18}$: 2.2 (verd. Lösung; Benzol) (WEI., WI.; WI., *Phys. Z.* **29**, 272; *C.* **1928** II, 1060). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure je nach den Bedingungen 2-Nitro-hydrochinon-4-acetat oder 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-acetat als Hauptprodukt (KEHRMANN, KLOPFENSTEIN, *Helv.* **6**, 954). Geht beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 135—160° in 2.5-Dioxy-acetophenon über (WITTIG, *A.* **446**, 182).

Hydrochinon-bis-dichloracetat $C_{10}H_6O_4Cl_4$ = $C_6H_4(O\cdot CO\cdot CHCl_2)_2$. *B.* Aus Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther durch Einw. von Chlor und folgende Behandlung mit Hydrochinon (CROMPTON, TRIFFITT, *Soc.* **119**, 1875). — F: 123—124°. Zeigt mit Hydrochinon-bis-chlorbromacetat keine Schmelzpunktsdepression.

Hydrochinon-bis-chlorbromacetat $C_{10}H_8O_4Cl_2Br_2 = C_6H_4(O\cdot CO\cdot CHClBr)_2$. *B.* Aus Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther durch Einw. von Brom und folgende Behandlung mit Hydrochinon (CROMPTON, TRIFFIT, *Soc.* **119**, 1875). Beim Erhitzen von Hydrochinon mit Äthyl-[α.β-dichlor-β-brom-vinyl]-äther (SMITH, *Soc.* **1927**, 1101). — F: 122—123° (S.), 123—124° (C., T.). Zeigt mit Hydrochinon-bis-dichloracetat keine Schmelzpunktsdepression (C., T.).

Hydrochinon - methyläther - O - carbonsäureäthylester, Äthyl - [4 - methoxy-phenyl]-carbonat $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf eine Lösung von Hydrochinonmonomethyläther in verd. Natronlauge unter Wasserkühlung (ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 394. — Prismen. F: 21°. Kp_{17}: 157°. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-O⁴-carbonsäureäthylester.

Äthylenglykol - bis - [(4 - carbäthoxyoxy) - phenyläther], Äthylenbishydrochinondiäthylcarbonat $C_{20}H_{22}O_8 = [C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2-]_2$. F: 106° (WALTER, *B.* **58**, 2306). Über ein krystallin-flüssig schmelzendes Gemisch mit Äthylenglykol-bis-[4-anisoyloxy-phenyläther] vgl. W.

Hydrochinon - O.O - dicarbonsäure - dichlorid, p - Phenylen - bis - chlorformiat, p-Phenylenbischlorcarbonat $C_8H_4O_4Cl_2 = C_6H_4(O\cdot COCl)_2$. *B.* Durch allmähliche Zugabe von Antipyrin zu einer nichtwäßrigen Lösung von äquimolekularen Mengen Phosgen und Hydrochinon (OESPER, BROKER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 2609). — F: 100°.

Hydrochinon-O.O-diessigsäure, Hydrochinondiglykolsäure $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H 847). *B.* Durch Zusammenschmelzen von Hydrochinon und Chloressigsäure (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 298). — F: 252—253° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: B.

β-[4-Methoxy-phenoxy]-propionsäure $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Hydrochinonmonomethyläther und β-Chlor-propionsäure in wäßr. Kalilauge (PFEIFFER, OBERLIN, KONERMANN, *B.* **48**, 1953). — Blättchen (aus Benzol, Wasser oder verd. Alkohol). F: 110,5°. Schwer löslich in Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Wasser, leicht in Benzol, Methanol und Alkohol sowie in wäßr. Alkalien. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Aluminiumchlorid 6-Methoxy-chromanon.

[β-Diäthylamino-äthyl]-[4-methoxy-phenyl]-äther, Hydrochinon-methyläther-[β-diäthylamino-äthyläther] $C_{13}H_{21}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin auf Hydrochinonmonomethyläther oder von Methyljodid auf nicht näher beschriebenen Hydrochinon-mono-[β-diäthylamino-äthyläther] in Natriumäthylat-Lösung (BAYER & Co., D.R.P. 423037; *C.* **1926** I, 1716; *Frdl.* **15**, 1642). — Flüssigkeit. Bei 15 mm Druck destillierbar. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Essigester). F: 121—122°.

Hydrochinon - O. O - disulfinsäure - dichlorid, Bis-chlorthionyl-hydrochinon $C_6H_4O_4Cl_2S_2 = C_6H_4(O\cdot SOCl)_2$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf Hydrochinon in Gegenwart von Pyridin unterhalb 15° (GREEN, *Soc.* **1927**, 502). — Krystalle. F: 75°. — Zersetzt sich von ca. 95° an. Zerfällt beim Erhitzen auf 150° in Chinon und andere Produkte, beim Aufbewahren an feuchter Luft in Hydrochinon und andere Produkte. Reagiert heftig mit Wasser und wäßriger oder alkoholischer Kalilauge. Gibt beim Kochen mit Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid Hydrochinondiacetat.

Hydrochinonmonoschwefelsäure $C_6H_6O_5S = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_3H$ (H 848). Das Kaliumsalz wird in wäßr. Lösung in Gegenwart von Calciumcarbonat bei 35—37° durch Sulfatase aus Aspergillus oryzae (Takadiastase) in Hydrochinon und Kaliumdisulfat gespalten (NEUBERG, WAGNER, *Bio. Z.* **161**, 501).

Substitutionsprodukte des Hydrochinons.

Chlorhydrochinon $C_6H_5O_2Cl$, s. nebenstehende Formel (H 849; E I 417). *B.* Neben 2.5-Dichlor-hydrochinon beim Erwärmen von Hydrochinon mit Kaliumchlorat und konz. Salzsäure auf ca. 80° (LING, *Soc.* **61** [1892], 558). Beim Sättigen einer kalten ätherischen Lösung von Chlorchinon mit Chlorwasserstoff, neben 2.3-Dichlor-hydrochinon (CONANT, FIESER, *Am. Soc.* **45**, 2204; vgl. dagegen DEN HOLLANDER, *R.* **39**, 482). Neben 2.3-Dichlor-hydrochinon bei der Reduktion von 2.3-Dichlor-p-chinon mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in Wasserstoffatmosphäre bei 0° oder mit Kaliumjodid und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (DIMROTH, EBER, WEHR, *A.* **446**, 144). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 105—105,5° (BILLMANN, JENSEN, PEDERSEN, *Soc.* **127**, 204), 105,5° (korr.) (VAN ERP, *B.* **58**, 664), 105—106° (D., E., W.). Sublimationsdruck zwischen 32,6° (0,7×10⁻³ mm) und 60,7° (16,8×10⁻³ mm): COOLIDGE, COOLIDGE, *Am.*

Soc. **49**, 102. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 645,9 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, STARCZEWSKA, *J. Chim. phys.* **23**, 822; vgl. VALEUR, *A. ch.* [7] **21** [1900], 488). Fluoresciert bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in festem Zustand violett, in Natriumsulfit-Lösung rotviolett, in Natriumsulfit-Soda-Lösung blauviolett (LUMIÈRE, LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl.* [4] **37**, 702). 100 cm^3 Wasser lösen bei 15° 92,3 g (KAIL, *Phot. Korresp.* **56** [1919], 272). In 1 cm^3 0,1 n-Salzsäure lösen sich bei 25° ca. 0,7 g (CONANT, FIESER, *Am. Soc.* **45**, 2202). Löslichkeit in Natriumsulfit-Lösung und in Natriumsulfit-Soda-Lösung bei 15°: KAIL. Oxydations-Reduktions-Potential des Systems Chlorchinon/Chlorhydrochinon bei 25°: LA MER, BAKER, *Am. Soc.* **44**, 1960; bei 0° und 25°: C., F.; des Systems Chinon/Chlorhydrochinon bei 18° und 25,4°: BIILMANN, JENSEN, PEDERSEN, *Soc.* **127**, 205. — Gibt mit Phthalsäureanhydrid in einem geschmolzenen Gemisch von Aluminiumchlorid und Natriumchlorid bei 180° 2-Chlor-chinizarin (RAUDNITZ, *B.* **62**, 2764). — Bactericide Wirkung: COOPER, WOODHOUSE, *Biochem. J.* **17**, 601.

Chlorhydrochinon-diacetat $C_{10}H_9O_4Cl = C_6H_3Cl(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 849). *B.* Durch Behandeln von Chlorhydrochinon mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure (VAN ERP, *B.* **58**, 665). — F: 70,5° (korr.).

2.3-Dichlor-hydrochinon $C_6H_4O_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel (H 849). *B.* Neben geringeren Mengen 2.5-Dichlor-hydrochinon beim Einleiten von 1,5 Mol Chlor in eine Mischung von Hydrochinon und Eisessig unter Kühlung (ECKERT, ENDLER, *J. pr.* [2] **104**, 83; CONANT, FIESER, *Am. Soc.* **45**, 2204; GEBAUER-FÜLNEGG, MALNIČ, *M.* **47**, 403). Durch allmähliche Einw. von Äthylhypochlorit auf Hydrochinon in Äther unter zeitweiser Kühlung (GOLDSCHMIDT, ENDRES, DIRSCH, *B.* **58**, 576). Entsteht entgegen den Angaben von PERATONER, GENCO (*G.* **24** II [1894], 377), OLIVERI-TORTORICI (*G.* **27** II [1897], 584) und CONANT, FIESER nicht bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf Chlorchinon in Äther (DEN HOLLANDER, *R.* **39**, 482; G.-F., M.). Entsteht neben Chlorhydrochinon bei der Reduktion von 2.3-Dichlor-chinon mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in Wasserstoff-Atmosphäre bei 0° (DIMROTH, EBER, WEHR, *A.* **446**, 144). — F: 144° (GOLDSCHMIDT, ENDRES, DIRSCH). Oxydations-Reduktionspotential des Systems 2.3-Dichlor-hydrochinon/2.3-Dichlor-chinon in mit Natriumchlorid gesättigter 0,1 n-Salzsäure und in wäßriger und wäßrig-alkoholischer Salzsäure verschiedener Konzentration bei 0° und 25°: CONANT, FIESER.

OH, Cl, Cl, OH

2.3-Dichlor-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-hydrochinon, Dimethylsulfat und Kalilauge (GEBAUER-FÜLNEGG, MALNIČ, *M.* **47**, 404). — Rötliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124°.

2.3-Dichlor-hydrochinon-diacetat $C_{10}H_8O_4Cl_2 = C_6H_2Cl_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-hydrochinon und Acetanhydrid (GEBAUER-FÜLNEGG, MALNIČ, *M.* **47**, 404). Bei der Einw. von Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf 2.3-Dichlor-chinon bei 65° (DIMROTH, EBER, WEHR, *A.* **446**, 141). — Krystalle (aus absol. Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121° (D., E., W.; G.-F., M.).

2.5-Dichlor-hydrochinon $C_6H_4O_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel (H 850). *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Hydrochinon in Chloroform, neben 2.3-Dichlor-hydrochinon (ECKERT, ENDLER, *J. pr.* [2] **104**, 84). Aus Hydrochinon und Kaliumchlorat in konz. Salzsäure bei ca. 80°, neben Chlorhydrochinon (LING, *Soc.* **61** [1892], 558). Durch Diazotieren von 2.5-Dichlor-4-amino-phenol in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Zinksulfat bei 0° und Verkochen der Diazonium-Lösung (Rheinische Kampfer-Fabr., D.R.P. 431513; *C.* **1926** II, 1462; *Frdl.* **15**, 215). — F: 165—168° (E., E.), 166° (CONANT, FIESER, *Am. Soc.* **45**, 2206), 169—170° (BIILMANN, JENSEN, PEDERSEN, *Soc.* **127**, 205), 172° (L.). Oxydations-Reduktionspotential des Systems 2.5-Dichlor-hydrochinon/2.5-Dichlor-chinon in wäßriger und wäßrig-alkoholischer Salzsäure verschiedener Konzentration bei 0° und 25°: C., F.; des Systems 2.5-Dichlor-hydrochinon/Chinon bei 18° und 25,4°: B., J., P.

OH, Cl, Cl, OH

2.5-Dichlor-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 2.5-Dichlor-hydrochinon in Natronlauge mit Dimethylsulfat unter Kühlung (ECKERT, ENDLER, *J. pr.* [2] **104**, 84). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125—127°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

2.5-Dichlor-hydrochinon-diacetat $C_{10}H_8O_4Cl_2 = C_6H_2Cl_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 850). *B.* Aus 2.5-Dichlor-chinon bei langem Erwärmen mit Acetanhydrid in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure (DIMROTH, EBER, WEHR, *A.* **446**, 141).

2.6-Dichlor-hydrochinon $C_6H_4O_2Cl_2$, Formel I auf S. 846 (H 850; E I 417). F: 161° (CONANT, FIESER, *Am. Soc.* **45**, 2202), 161—162° (korr.) (VAN ERP, *B.* **58**, 664). Sublimationsdruck zwischen 50,9° (0,45 × 10^{-3} mm) und 72,1° (4,5 × 10^{-3} mm): COOLIDGE, COOLIDGE,

Am. Soc. **49**, 102. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 614,3 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, STARCZEWSKA, *J. Chim. phys.* **23**, 822; vgl. VALEUR, *A. ch.* [7] **21** [1900], 493). Oxydations-Reduktionspotential des Systems 2.6-Dichlor-hydrochinon/2.6-Dichlor-chinon in wäßriger und in wäßrig-alkoholischer Salzsäure verschiedener Konzentration bei 0° und 25°: C., F. — Gibt bei der Kondensation mit Chloralhydrat in konz. Schwefelsäure 5.7-Dichlor-6-oxy-2.4-bis-trichlormethyl-1.3-benzdioxin (Formel II; Syst. Nr. 2695) (CHATTAWAY, CALVET, *Soc.* **1928**, 2918).

I. (OH, Cl, Cl, OH) II. (HO, Cl, Cl, CCl_3, CH, O, O, $CH\cdot CCl_3$)

2.6-Dichlor-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-hydrochinon und Dimethylsulfat in wäßr. Kalilauge (KOHN, MARBERGER, *M.* **45**, 654). — Krystalle. F: 34—35° (KOHN, HELLER, *M.* **46**, 99). Kp_{758}: 258—259° (K., H.). — Liefert mit 2 Mol Brom 3.5-Dichlor-2.6-dibrom-hydrochinon-dimethyläther (K., H.). Gibt mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung 3.5-Dichlor-2.6-dinitro-hydrochinon-dimethyläther (K., M.).

2.6-Dichlor-hydrochinon-diacetat $C_{10}H_8O_4Cl_2 = C_6H_2Cl_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 850). F: 75,5° (korr.) (VAN ERP, *B.* **58**, 665).

Trichlorhydrochinon $C_6H_3O_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel (H 850). *B.* Bei der Reduktion von Trichlorchinon mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure (CONANT, FIESER, *Am. Soc.* **45**, 2206). — Krystalle (aus Eisessig). F: 136° (C., F.). Sublimationsdruck zwischen 41,3° ($0,55\times10^{-3}$ mm) und 62,3° ($6,0\times10^{-3}$ mm): COOLIDGE, COOLIDGE, *Am. Soc.* **49**, 102. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 593,5 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, STARCZEWSKA, *J. Chim. phys.* **23**, 822; vgl. VALEUR, *A. ch.* [7] **21** [1900], 497). Oxydations-Reduktionspotential des Systems Trichlorhydrochinon/Trichlorchinon in 0,1 n-Salzsäure und in wäßrig-alkoholischer Salzsäure verschiedener Konzentration bei 0° und 25°: C., F. — Bactericide Wirkung: COOPER, WOODHOUSE, *Biochem. J.* **17**, 601, 602.

(OH, Cl, Cl, Cl, OH)

Tetrachlorhydrochinon $C_6H_2O_2Cl_4 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot OH$ (H 851; E I 417). *B.* Durch zweimaliges Chlorieren von Hydrochinon in Eisessig, neben 2.3-Dichlor-hydrochinon und 2.5-Dichlor-hydrochinon (ECKERT, ENDLER, *J. pr.* [2] **104**, 81). Durch Reduktion von Chloranil mit wäßr. Natriumsulfid-Lösung bei Zimmertemperatur (BINZ, RÄTH, *B.* **58**, 312). — Krystalle (aus Eisessig + Alkohol). F: 230—231° (CONANT, FIESER, *Am. Soc.* **45**, 2207), 230—232° (BINZ, RÄTH; STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 264). Sublimationsdruck bei 76,8°: $0,6\times10^{-3}$ mm; bei 85,7°: $1,35\times10^{-3}$ mm (COOLIDGE, COOLIDGE, *Am. Soc.* **49**, 102). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 563,7 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, STARCZEWSKA, *J. Chim. phys.* **23**, 822; vgl. VALEUR, *A. ch.* [7] **21** [1900], 503). Oxydations-Reduktionspotential des Systems Tetrachlorhydrochinon/Tetrachlorchinon in 0,1 n-Salzsäure und in wäßrig-alkoholischer Salzsäure verschiedener Konzentration bei 0° und 25°: C., F. — Bei 2-stdg. Kochen mit S-[2-Amino-5-dimethylamino-phenyl]-thioschwefelsäure in wenig Wasser unter Zusatz von Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion entsteht 1.3.4-Trichlor-7-dimethylamino-phenthiazon-(2) (Syst. Nr. 4382) (BINZ, RÄTH). — Bactericide Wirkung: COOPER, WOODHOUSE, *Biochem. J.* **17**, 601, 602.

Tetrachlorhydrochinon-dimethyläther $C_8H_6O_2Cl_4 = C_6Cl_4(O\cdot CH_3)_2$ (H 851). *B.* Durch Behandeln von Tetrachlorhydrochinon mit Diazomethan in Äther (BINZ, RÄTH, *B.* **58**, 312).

I. (OH, Br, OH) II. ($O\cdot CH_3$, Br, OH) III. (OH, Br, $O\cdot CH_3$) IV. (OH, Cl, Br, OH) V. (OH, Br, Br, OH)

Bromhydrochinon $C_6H_5O_2Br$, Formel I (H 852). Zur Bildung nach SARAUW (*A.* **209** [1881], 105) vgl. BILLMANN, JENSEN, PEDERSEN, *Soc.* **127**, 205. — Krystalle (aus Toluol). F: 110,5° (B., J., P.). Oxydations-Reduktions-Potential des Systems Bromchinon/Bromhydrochinon: LA MER, BAKER, *Am. Soc.* **44**, 1960; des Systems Chinon/Bromhydrochinon bei 18° und 25,4°: B., J., P. — Bactericide Wirkung: COOPER, WOODHOUSE, *Biochem. J.* **17**, 601.

2-Brom-hydrochinon-1-methyläther $C_7H_7O_2Br$, Formel II. *B.* Durch Verseifung von 2-Bromhydrochinon-1-methyläther-4-benzoat mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (IRVINE, SMITH, *Soc.* **1927**, 75). — Prismen (aus Benzol). F: 77—78°.

2-Brom-hydrochinon-4-methyläther $C_7H_7O_2Br$, Formel III. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf Hydrochinonmonomethyläther in kaltem Schwefelkohlenstoff (IRVINE, SMITH, *Soc.* **1927**, 74). — Nadeln (aus Ligroin). F: 44—45°.

6-Chlor-2-brom-hydrochinon $C_6H_4O_2ClBr$, Formel IV auf S. 846. *B.* Durch Kochen von 6-Chlor-2-brom-benzochinon-(1.4) mit starker wäßriger schwefliger Säure (KOHN, SUSSMANN, *M.* **48**, 198).

6-Chlor-2-brom-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_2ClBr = C_6H_2ClBr(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Chlor-2-brom-hydrochinon und Dimethylsulfat in wäßr. Natronlauge (KOHN, SUSSMANN, *M.* **48**, 199). — Kp_{747}: 271—273°. — Liefert mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung 5-Chlor-3-brom-2.6-dinitro-hydrochinon-dimethyläther.

2.5-Dibrom-hydrochinon $C_6H_4O_2Br_2$, Formel V auf S. 846 (H 853). *B.* Beim Kochen von 2.5-Dibrom-hydrochinon-dimethyläther in Eisessig mit rauchender Bromwasserstoffsäure (KOHN, GUTTMANN, *M.* **45**, 578). Zur Bildung aus Chinon und Brom in Eisessig nach SARAUW (*A.* **209** [1881], 109) vgl. K., G., *M.* **45**, 576. — Oxydations-Reduktions-Potential des Systems Chinon/2.5-Dibrom-hydrochinon bei 25,4° und 18°: BILLMANN, JENSEN, PEDERSEN, *Soc.* **127**, 206.

2.5-Dibrom-hydrochinon-monomethyläther $C_7H_6O_2Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrochinonmonomethyläther und 2 Mol Brom in Eisessig (KOHN, GUTTMANN, *M.* **45**, 582). — Krystallisiert schlecht.

2.5-Dibrom-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(O\cdot CH_3)_2$. Diese Konstitution kommt der H 854 als x.x-Dibrom-hydrochinon-dimethyläther beschriebenen Verbindung zu (KOHN, GUTTMANN, *M.* **45**, 573). — *B.* Bei der Bromierung von Hydrochinondimethyläther (RUBENSTEIN, *Soc.* **127**, 2003; vgl. HABERMANN, *B.* **11** [1878], 1036). Durch Einw. von Dimethylsulfat und wäßr. Kalilauge auf 2.5-Dibrom-hydrochinon (K., G., *M.* **45**, 576) oder auf 2.5-Dibrom-hydrochinon-monomethyläther (K., G., *M.* **45**, 582; IRVINE, SMITH, *Soc.* **1927**, 76). Durch Diazotieren von 5-Brom-2-amino-hydrochinon-dimethylätherhydrobromid mit Methylnitrit in Eisessig bei 10° und Erwärmen des entstandenen Diazoniumsalzes mit Kupfer(I)-bromid und Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (R., *Soc.* **127**, 2003). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Krystallographisches: HLAWATSCH, *M.* **45**, 576, 577. F: 142° (K., G.), 143° (R.), 144—145° (I., SM.). — Wird durch eiskalte rauchende Salpetersäure zu 2.5-Dibrom-benzochinon-(1.4) oxydiert (K., G.).

2.5-Dibrom-hydrochinon-diacetat $C_{10}H_8O_4Br_2 = C_6H_2Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 853). *B.* Beim Kochen von Bromanil oder Tribromchinon mit Zinkstaub und Acetanhydrid (KOHN, SUSSMANN, *M.* **48**, 207). — Nadeln (aus Eisessig). F: 165°.

VI. (OH; Br, Br; OH) VII. (OH; Br, Br, Cl; OH) VIII. (O·CH₃; Br, Br, Cl, Cl; O·CH₃) IX. (O·CH₃; Br, Br, Br; OH)

2.6-Dibrom-hydrochinon $C_6H_4O_2Br_2$, Formel VI (H 853; E I 417). F: 162—163° (IRVINE, SMITH, *Soc.* **1927**, 75).

2.6-Dibrom-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-hydrochinon und Dimethylsulfat in wäßr. Kalilauge (KOHN, GUTTMANN, *M.* **45**, 584). Bei der Einw. von 2 Mol Brom in Eisessig auf Hydrochinonmonomethyläther bei 10° und nachfolgenden Methylierung, neben 2.5-Dibrom-hydrochinon-dimethyläther (IRVINE, SMITH, *Soc.* **1927**, 76). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Rhombisch (HLAWATSCH, *M.* **45**, 585). F: 53° (I., SM.), 56° (K., G.). — Liefert mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung 3.5-Dibrom-2.6-dinitro-hydrochinon-dimethyläther (K., G.).

x.x-Dibrom-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(O\cdot CH_3)_2$ (H 854). Ist als 2.5-Dibrom-hydrochinon-dimethyläther (s. o.) erkannt worden (KOHN, GUTTMANN, *M.* **45**, 573).

3-Chlor-2.6-dibrom-hydrochinon $C_6H_3O_2ClBr_2$, Formel VII. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 3-Chlor-2.6-dibrom-benzochinon-(1.4) mit konzentrierter wäßriger schwefliger Säure (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 364). — Nadeln (aus Ligroin). F: 144° (korr.).

3-Chlor-2.6-dibrom-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_7O_2ClBr_2 = C_6HClBr_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-2.6-dibrom-hydrochinon mit Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge (KOHN, ZANDMANN, *M.* **47**, 365). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90° (korr.). Kp_{756}: 317—319°.

3.5-Dichlor-2.6-dibrom-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_6O_2Cl_2Br_2$, Formel VIII. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Brom auf 2.6-Dichlor-hydrochinon-dimethyläther (KOHN, HELLER, *M.* **46**, 99). Beim Kochen einer Lösung von 3.5-Dichlor-2.6-dinitro-hydrochinon-dimethyläther in Eisessig mit rauchender Bromwasserstoffsäure, Versetzen mit starker wäßriger schwefliger Säure und Erhitzen des gebildeten Hydrochinons mit Dimethylsulfat und wäßr. Kalilauge (K., H., *M.* **46**, 98). — Nadeln (aus Eisessig). F: 170—172°.

Tribromhydrochinon $C_6H_3O_2Br_3 = HO \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$ (H 854). *B.* Zur Bildung aus Hydrochinon und Brom in Eisessig nach SARAUW (*A.* **209**, 117) vgl. KOHN, GUTTMANN, *M.* **45**, 579. Beim Schütteln von Hydrochinonsulfonsäure mit überschüssigem Brom in schwefelsaurer Lösung (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 309). — Krystalle (aus Eisessig). F: 137° (D., BH.).

2.3.5-Tribrom-hydrochinon-1-methyläther $C_7H_5O_2Br_3$, Formel IX auf S. 847. *B.* Aus Hydrochinonmonomethyläther durch Einw. von überschüssigem unverdünntem Brom oder von 3 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff (KOHN, GRÜN, *M.* **45**, 665). — Nadeln (aus Eisessig). F: 145°. — Liefert mit Kaliumnitrit in Eisessig 3.6 (oder 5.6)-Dibrom-2-nitro-hydrochinon-4-methyläther.

Tribromhydrochinon-dimethyläther $C_8H_7O_2Br_3 = C_6HBr_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat und wäßr. Kalilauge auf Tribromhydrochinon (KOHN, GUTTMANN, *M.* **45**, 579) oder auf 2.3.5-Tribrom-hydrochinon-1-methyläther (K., GRÜN, *M.* **45**, 665). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101—102° (K., GR.), 101—103° (K., GU.). — Liefert mit rauchender Salpetersäure geringe Mengen Bromanil (K., GU.).

Chlortribromhydrochinon-dimethyläther $C_8H_6O_2ClBr_3 = C_6ClBr_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Chlortribromchinon mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig unter Zusatz von möglichst konzentrierter wäßriger schwefliger Säure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Dimethylsulfat und Kalilauge (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* **47**, 217, 236). — Krystalle (aus Eisessig). F: 186° (korr.).

Tetrabromhydrochinon $C_6H_2O_2Br_4 = HO \cdot C_6Br_4 \cdot OH$ (H 854). *B.* Zur Bildung aus Bromanil nach SARAUW (*A.* **209** [1881], 122) vgl. KOHN, GRÜN, *M.* **45**, 667. Bei der Reduktion von Bromanil durch gärende Hefe (LÜERS, MENGELE, *Bio. Z.* **179**, 243). — Krystalle (aus Eisessig). F: 244° (L., M.).

Tetrabromhydrochinondimethyläther $C_8H_6O_2Br_4 = C_6Br_4(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Tetrabromhydrochinon und Dimethylsulfat in wäßr. Kalilauge (KOHN, GRÜN, *M.* **45**, 667). Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf Nitrohydrochinondimethyläther, neben anderen Produkten (K., G., *M.* **45**, 666). Beim Kochen einer Lösung von 3.5-Dibrom-2.6-dinitro-hydrochinon-dimethyläther (K., HELLER, *M.* **46**, 98) oder von Bromanil (K., DÖMÖTÖR, *M.* 47, 230) in Eisessig mit rauchender Bromwasserstoffsäure, Zufügen von wäßriger schwefliger Säure und Kochen des entstandenen Tetrabromhydrochinons mit überschüssigem Dimethylsulfat und wäßr. Kalilauge. — Nadeln (aus Eisessig). F: 194° (korr.) (K., D.). Schwer löslich in Eisessig (K., G.).

3.2'.6'-Trijod-4'-nitro-4-methoxy-diphenyläther $C_{13}H_8O_4NI_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.4.5-Trijod-1-nitro-benzol mit dem Kaliumsalz des 2-Jod-hydrochinon-1-methyläthers oder von 2.4-Dijod-anisol mit dem Kaliumsalz des 2.6-Dijod-4-nitro-phenols in Gegenwart von Kupferpulver auf ca. 230° (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D.R.P. 467639; *C.* **1929** I, 3144; *Frdl.* **16**, 2847).

$O_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot O \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$

Nitrohydrochinon $C_6H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel (H 856; E I 418). *B.* Durch Erhitzen von Nitrohydrochinondimethyläther mit gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure, neben 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther (ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 393). Zur Bildung durch Verseifung von 2-Nitro-hydrochinon-4-benzoat (RICHTER, *B.* **49**, 1401) vgl. KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* 4, 947. — Orangerote Krystalle (aus Wasser). F: 132° (Ro., SM.), 133—134° (K., S., M.). Thermische Analyse des binären Systems mit Campher: JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **13**, 280, 768; *C.* **1925** II, 523, 524. Stark saure Lösungen sind farblos; von p_H 5,5 an tritt Orangefärbung, von p_H 9,5 an Violettfärbung auf (PRIDEAUX, NUNN, *Soc.* **125**, 2115). Absorptionsspektrum in Alkohol und in neutraler und alkalischer wäßriger Lösung: P., N., *Soc.* **125**, 2111, 2112. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $1,01 \times 10^{-8}$ (aus der Leitfähigkeit bestimmt) (GILBERT, LAXTON, PRIDEAUX, *Soc.* **1927**, 2299), $5,6 \times 10^{-8}$ (colorimetrisch bestimmt) (PR., N., *Soc.* **125**, 2115; G., L., PR.); der zweiten Stufe k_2: $2,5 \times 10^{-8}$ (colorimetrisch bestimmt) (PR., N.; G., L., PR.); der dritten Stufe k_3: $6,3 \times 10^{-11}$ (colorimetrisch bestimmt) (PR., N.; G., L., PR.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (K., S., M.). Die sauren Alkalisalze sind rot bis orange, die neutralen Alkalisalze violett gefärbt (K., S., M.).

$HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$

2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther $C_7H_7O_4N = (O_2N)^2C_6H_3(O \cdot CH_3)^1(OH)^4$ (E I 418). *B.* Durch Kochen von 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-O⁴-carbonsäure-äthylester) (S. 850) mit Natriumdicarbonat und verd. Methanol (ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 394). — Gelbe

Krystalle (aus Benzol). F: 98—100°; die Schmelze erstarrt bei raschem Abkühlen zu einer orangefarbenen Masse, die sich innerhalb weniger Sekunden unter starker Temperaturerhöhung und Knistern in bei ca. 85° schmelzende gelbe Nadeln umwandelt. — Das frisch dargestellte Kaliumsalz ist violett und leicht löslich in Aceton; es wird beim Aufbewahren oder Verreiben carminrot und ist dann schwer löslich in siedendem Aceton.

2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther $C_7H_7O_4N = (O_2N)^2C_6H_3(OH)^1(O\cdot CH_3)^4$ (H 856; E I 418). *B.* Zur Bildung nach KAUFFMANN, FRITZ (*B.* **43** [1910], 1214) vgl. ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 392. Durch Erhitzen von Nitrohydrochinondimethyläther mit gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure, neben Nitrohydrochinon (R., SM., *Soc.* **1926**, 393). — Tieforangefarbene, monokline Krystalle (BUCKLEY bei CLARKE, R., SM., *Soc.* **1927**, 2652). F: 79—80° (R., SM.).

Nitrohydrochinondimethyläther $C_8H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (H 857; E I 418). Zur Bildung durch Nitrierung von Hydrochinondimethyläther vgl. ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 392. — F: 71,5° (R., SM.). Dipolmoment $\mu\times 10^{18}$: 4,56 (verd. Lösung; Benzol) (HASSEL, NAESHAGEN, *Ph. Ch.* [B] **6**, 158). — Gibt bei der Einw. von 6 Mol Brom Tetrabromhydrochinondimethyläther und andere Produkte (KOHN, GRÜN, *M.* **45**, 666).

2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-äthyläther, 3-Nitro-4-äthoxy-anisol $C_9H_{11}O_4N = (O_2N)^2C_6H_3(O\cdot C_2H_5)^1(O\cdot CH_3)^4$. *B.* Neben 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-äthyläther durch Behandlung von Hydrochinon-methyläther-äthyläther mit Salpetersäure (D: 1,42) und Eisessig in der Kälte (ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 397). Durch Erhitzen des Kaliumsalzes des 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläthers mit Äthyljodid in absol. Alkohol auf 100° unter Druck (R., SM., *Soc.* **1926**, 395). — Gelbe Prismen (aus Methanol oder Petroläther). F: 39—39,5°. Thermische Analyse des binären Systems mit 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-äthyläther: R., SM.

2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-äthyläther, 2-Nitro-4-äthoxy-anisol $C_9H_{11}O_4N = (O_2N)^2C_6H_3(O\cdot CH_3)^1(O\cdot C_2H_5)^4$. *B.* Neben 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-äthyläther durch Behandlung von Hydrochinon-methyläther-äthyläther mit Salpetersäure (D: 1,42) und Eisessig in der Kälte (ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 397). Beim Kochen von 3-Nitro-hydrochinon-4-methyläther mit Äthyljodid und Kaliumäthylat-Lösung (ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 395). — Gelbe Nadeln (aus Methanol und Petroläther). Monoklin prismatisch (BUCKLEY bei CLARKE, R., SM., *Soc.* **1927**, 2653). F: 38,4°; beim Erhitzen auf 100° und raschen Abkühlen sinkt der Schmelzpunkt auf 37° und steigt nach kurzem Aufbewahren auf 39° (R., SM.). Thermische Analyse des binären Systems mit 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-äthyläther: R., SM.

2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-propyläther, 3-Nitro-4-propyloxy-anisol $C_{10}H_{13}O_4N = (O_2N)^2C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)^1(O\cdot CH_3)^4$. *B.* Neben 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-propyläther beim Behandeln von Hydrochinon-methyläther-propyläther mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig in der Kälte (ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 398). Beim Kochen von 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther mit Propyljodid und Kaliumpropylat-Lösung (R., SM., *Soc.* **1926**, 398). — Krystalle (aus Methanol bei —15°). F: 10,7°. $Kp_{ca.\,1}$: 127°. Schmelzpunkte von Gemischen mit 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-propyläther: R., SM.

2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-propyläther, 2-Nitro-4-propyloxy-anisol $C_{10}H_{13}O_4N = (O_2N)^2C_6H_3(O\cdot CH_3)^1(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)^4$. *B.* Neben 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-propyläther beim Behandeln von Hydrochinon-methyläther-propyläther mit Salpetersäure (D: 1,42) und Eisessig in der Kälte (ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 398). Beim Kochen von 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther und Propyljodid in Kaliummethylat-Lösung (R., SM., *Soc.* **1926**, 398). — Krystalle (aus Methanol und Petroläther). Triklin pinakoidal (BUCKLEY bei CLARKE, R., SM., *Soc.* **1927**, 2653). E: 32° (R., SM.). Schmelzpunkte von Gemischen mit 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-propyläther: R., SM.

2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-butyläther, 3-Nitro-4-butyloxy-anisol $C_{11}H_{15}O_4N = (O_2N)^2C_6H_3(O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3)^1(O\cdot CH_3)^4$. *B.* Neben 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-butyläther bei der Einw. von Salpetersäure in Eisessig auf Hydrochinon-methyläther-butyläther (CLARKE, ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1927**, 2651). Durch Erhitzen von 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther und Butylbromid in Kaliumbutylat-Lösung (CL., R., SM., *Soc.* **1927**, 2649). — Gelbe Nadeln (aus Methanol bei —50°). F: —9,7°. Kp_1: 137°. n_D^{15}: 1,5358. Schmelzpunkte von Gemischen mit 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-butyläther: CL., R., SM.

2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-butyläther, 2-Nitro-4-butyloxy-anisol $C_{11}H_{15}O_4N = (O_2N)^2C_6H_3(O\cdot CH_3)^1(O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3)^4$. *B.* Neben 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-butyläther durch Einw. von Salpetersäure in Eisessig auf Hydrochinon-methyläther-butyläther (CLARKE, ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1927**, 2650). Durch Kochen von 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther und Butylbromid in Kaliummethylat-Lösung (CL., R., SM., *Soc.* **1927**, 2649). — Krystalle (aus Methanol bei —15°). E: 13,15°; F: 13,25°. n_D^{14}: 1,5382. Schmelzpunkte von Gemischen mit 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-butyläther: CL., R., SM.

2-Nitro-hydrochinon-4-phenyläther, 3-Nitro-4-oxy-diphenyl-äther $C_{12}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 3-Nitro-4-methoxy-diphenyläther mit verd. Kalilauge (LEA, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 412). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 51° bis 52°. — Das Kaliumsalz ist hellrot.

2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-phenyläther, 3-Nitro-4-methoxy-diphenyläther $C_{13}H_{11}O_4N = (O_2N)^3C_6H_3(O\cdot CH_3)^1(O\cdot C_6H_5)^4$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig auf 4-Methoxy-diphenyläther bei ca. 15° (LEA, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 412). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 73—74°.

2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-[4-nitro-benzyläther] $C_{14}H_{12}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-[4-nitro-benzyläther] durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Hydrochinon-1-methyläther-4-[4-nitro-benzyläther] in Eisessig bei 22—25° (ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 400). Durch Kochen von 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther und 4-Nitro-benzylbromid in Kaliumpropylat-Lösung (R., SM., *Soc.* **1926**, 399). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 153°. E: 152,8°. Schwer löslich in Benzol. Thermische Analyse des binären Systems mit 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-[4-nitro-benzyläther]: R., SM.

2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-[4-nitro-benzyläther] $C_{14}H_{12}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-[4-nitro-benzyläther] durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Hydrochinon-1-methyläther-4-[4-nitro-benzyläther] in Eisessig bei 22—25° (ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 400). Durch Kochen von 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther und 4-Nitro-benzylbromid in Kaliumpropylat-Lösung (ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 399). — Benzolhaltige Krystalle (aus Benzol). F: 123,5°. E: 123,0°. Sehr schwer löslich in Benzol. Thermische Analyse des binären Systems mit 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-[4-nitro-benzyläther]: R., SM.

2-Nitro-hydrochinon-4-acetat $C_8H_7O_5N = (O_2N)^2C_6H_3(OH)^1(O\cdot CO\cdot CH_3)^4$. *B.* Neben geringen Mengen 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-acetat bei der Einw. von 5 Tln. Salpetersäure (D: 1,45) auf Hydrochinondiacetat bei 0° (KEHRMANN, KLOPFENSTEIN, *Helv.* **6**, 954). — Citronengelbe Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 84°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser.

Nitrohydrochinondiacetat $C_{10}H_9O_6N = O_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 857). *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2-Nitro-hydrochinon-4-acetat mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid (KEHRMANN, KLOPFENSTEIN, *Helv.* **6**, 954). — Nadeln. F: 80°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Äther.

2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-O⁴-carbonsäureäthylester, Äthyl-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-carbonat $C_{10}H_{11}O_6N = (O_2N)^2C_6H_3(O\cdot CH_3)^1(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)^4$. *B.* Durch Erhitzen von Hydrochinon-methyläther-O-carbonsäureäthylester mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig (ROBINSON, SMITH, *Soc.* **1926**, 394). — Krystalle (aus Petroläther). F: 66,5°.

5-Brom-2-nitro-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_8O_4NBr$, Formel I. *B.* Bei der Bromierung von Nitrohydrochinondimethyläther (RUBENSTEIN, *Soc.* **127**, 2004). Beim Diazotieren von 5-Nitro-2-amino-hydrochinon-dimethyläther in bromwasserstoffsaurer Lösung und Erwärmen des Diazoniumsalzes mit Kupfer(I)-bromid und Bromwasserstoffsäure (R., *Soc.* **127**, 2004). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 154°.

3.6 (oder 5.6)-Dibrom-2-nitro-hydrochinon-4-methyläther $C_7H_5O_4NBr_2$, Formel II oder III. *B.* Durch Einw. von festem Kaliumnitrit auf 2.3.5-Tribrom-hydrochinon-1-methyläther in Eisessig (KOHN, GRÜN, *M.* **45**, 666). — Prismen (aus Eisessig). F: 170° (Zers.). — Liefert mit Alkalien und Ammoniak rote Salze und bildet ein dunkelrotes Silbersalz.

2.6-Dinitro-hydrochinon $C_6H_4O_6N_2$, Formel IV (H 858; E I 418). *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-benzoat mit wäßr. Kalilauge (KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* **4**, 948). — Ist in stark saurer Lösung farblos, bei p_H 3,0 tritt eine orange, bei p_H 8,0 eine violette Färbung auf; Absorptionsspektrum in Alkohol und in neutraler und alkalischer Lösung: PRIDEAUX, NUNN, *Soc.* **125**, 2111, 2112. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1: $7,1\times10^{-5}$ (aus der Leitfähigkeit bestimmt), $1,6\times10^{-3}$ (colorimetrisch

bestimmt); der zweiten Stufe k_2: $6,3 \times 10^{-6}$; der dritten Stufe k_3: $8,9 \times 10^{-10}$ (colorimetrisch bestimmt) (PR., N.; vgl. a. GILBERT, LAXTON, PR., *Soc.* **1927**, 2296).

2.6-Dinitro-hydrochinon-1-methyläther $C_7H_6O_6N_2 = (O_2N)_2^{2.6}C_6H_2(O \cdot CH_3)^1(OH)^4$. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dinitro-hydrochinon-1-methyläther-4-acetat mit sehr verd. Soda-Lösung (KEHRMANN, JEQUIER, *Helv.* **6**, 951). — Hellgelbe Krystalle. F: 149°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol; leicht löslich in Alkalien mit citronengelber Farbe.

2.6-Dinitro-hydrochinon-4-methyläther $C_7H_6O_6N_2 = (O_2N)_2^{2.6}C_6H_2(OH)^1(O \cdot CH_3)^4$ (E I 418; vgl. H 858). *B.* Aus dem Mononatriumsalz des 2.6-Dinitro-hydrochinons mit überschüssigem Dimethylsulfat und wäßr. Natronlauge (KEHRMANN, JEQUIER, *Helv.* **6**, 950). — Hellgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 102°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösungen der Alkalisalze sind orangerot.

2.6-Dinitro-hydrochinon-4-acetat $C_8H_6O_7N = (O_2N)_2^{2.6}C_6H_2(OH)^1(O \cdot CO \cdot CH_3)^4$ (E I 418; vgl. H 858). *B.* Aus Hydrochinondiacetat und der 6-fachen Menge rauchender Salpetersäure (D: 1,5) bei 5—8°, neben sehr geringen Mengen 2-Nitro-hydrochinon-4-acetat (KEHRMANN, KLOPFENSTEIN, *Helv.* **6**, 952). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 94°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Wird schon von überschüssiger Soda-Lösung langsam verseift. Liefert bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid 2.6-Dinitro-hydrochinon-diacetat. — Natriumsalz. Orangerote Krystalle (KE., KL.). — Silbersalz. Scharlachrote Nadeln (KE., JEQUIER, *Helv.* **6**, 951).

2.6-Dinitro-hydrochinon-1-methyläther-4-acetat $C_9H_8O_7N_2 = (O_2N)_2^{2.6}C_6H_2(O \cdot CH_3)^1(O \cdot CO \cdot CH_3)^4$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-acetat durch Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid unter Druck (KEHRMANN, JEQUIER, *Helv.* **6**, 951). — Hellgelbe Krystalle. F: 63°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und kalten verdünnten Alkalien.

2.6-Dinitro-hydrochinon-diacetat $C_{10}H_8O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (E I 419). *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-acetat mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid (KEHRMANN, KLOPFENSTEIN, *Helv.* **6**, 953). — Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 134°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3.5-Dichlor-2.6-dinitro-hydrochinon-4-methyläther $C_7H_4O_6N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dichlor-2.6-dinitro-hydrochinon-dimethyläther mit Pyridin (KOHN, MARBERGER, *M.* **45**, 656). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther oder aus Tetrachlorkohlenstoff). Monoklin (HLAWATSCH). F: 97°. — Kaliumsalz. Rote Krystalle.

OH
O_2N · · NO_2
Cl · · Cl
$O \cdot CH_3$

3.5-Dichlor-2.6-dinitro-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_6O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6Cl_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2.6-Dichlor-hydrochinon-dimethyläther mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung (KOHN, MARBERGER, *M.* **45**, 654). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (?) (HLAWATSCH). F: 121—123° (K., M.). — Liefert beim Kochen mit Eisessig und rauchender Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von starker wäßriger schwefliger Säure und Erhitzen des gebildeten Hydrochinons mit Dimethylsulfat und wäßr. Kalilauge 3.5-Dichlor-2.6-dibrom-hydrochinon (K., HELLER, *M.* **46**, 98). Beim Kochen mit Pyridin entsteht 3.5-Dichlor-2.6-dinitro-hydrochinon-1-methyläther (K., M.). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin 3.5-Dinitro-2.6-dianilino-hydrochinon-1-methyläther (K., M.).

5-Chlor-3-brom-2.6-dinitro-hydrochinon-4-methyläther $C_7H_4O_6N_2ClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-3-brom-2.6-dinitro-hydrochinon-dimethyläther mit Pyridin (KOHN, SUSSMANN, *M.* **48**, 200). — Gelbe Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). Monoklin prismatisch (HLAWATSCH). F: 124°. — Das Kaliumsalz ist rot.

OH
O_2N · · NO_2
Cl · · Br
$O \cdot CH_3$

5-Chlor-3-brom-2.6-dinitro-hydrochinon-dimethyläther $C_8H_6O_6N_2ClBr = (O_2N)_2C_6ClBr(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Chlor-2-brom-hydrochinon-dimethyläther und rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung (KOHN, SUSSMANN, *M.* **48**, 199). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (HLAWATSCH). F: 135°.

3.5-Dibrom-2.6-dinitro-hydrochinon-4-methyläther $C_7H_4O_6N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-2.6-dinitro-hydrochinon-dimethyläther mit Pyridin (KOHN, MARBERGER, *M.* **45**, 659). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 135—137°. — Geht beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid wieder in den Dimethyläther über. — Ammoniumsalz. Gelbe Krystalle (K., M.). — Kaliumsalz. Rote Krystalle. Schwer löslich in Wasser (K., M.). — Silbersalz. Orangerote Krystalle. Löslich in Wasser (K., M.).

OH
O_2N · · NO_2
Br · · Br
$O \cdot CH_3$

3.5 - Dibrom - 2.6 - dinitro - hydrochinon - dimethyläther $C_8H_6O_6N_2Br_2$ = $(O_2N)_2C_6Br_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-hydrochinon-dimethyläther und rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung (KOHN, GUTTMANN, *M.* **45**, 586). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (HLAWATSCH). F: 150—151° (K., G.). — Liefert beim Kochen mit Eisessig und rauchender Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von wäßriger schwefliger Säure und Erhitzen des gebildeten Hydrochinons mit Dimethylsulfat und wäßr. Kalilauge Tetrabromhydrochinondimethyläther (K., HELLER, *M.* **46**, 98). Beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin entsteht 3.5-Dinitro-2.6-dianilino-hydrochinon-1-methyläther (K., MARBERGER, *M.* **45**, 660).

Schwefelanaloga des Hydrochinons und ihre Derivate.

4-Methoxy-1-mercapto-benzol, Monothiohydrochinon-O-methyläther, 4-Methoxy-thiophenol, 4-Mercapto-anisol $C_7H_8OS = HS\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 859; E I 419). *B.* Neben 3-Methoxy-1-mercapto-benzol bei der Behandlung von Anisol mit Dischwefeldichlorid in Gegenwart von amalgamiertem Aluminium in Schwefelkohlenstoff und Destillieren des öligen Reaktionsprodukts unter wenig vermindertem Druck (RÂY, *Soc.* **119**, 1964).

4-Äthoxy-1-mercapto-benzol, Monothiohydrochinon-O-äthyläther, 4-Äthoxy-thiophenol, 4-Mercapto-phenetol $C_8H_{10}OS = HS\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 859). *B.* Man diazotiert p-Phenetidin, setzt die Diazoverbindung mit äthylxanthogensaurem Kalium um und verseift mit alkoh. Kalilauge (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 217; *Bl. Soc. chim. Belg.* **37** [1928], 97; *C.* **1927** II, 51). — Bei Zimmertemperatur flüssig. Riecht nach Anis. F: 1,6°. Kp_{765}: 238° (korr.); Kp_{40}: 155—160°. — Gibt mit Quecksilber(II)-chlorid eine Verbindung vom Schmelzpunkt 178°.

4-Äthoxy-1-methylmercapto-benzol, Monothiohydrochinon-S-methyläther-O-äthyläther, Methyl-[4-äthoxy-phenyl]-sulfid $C_9H_{12}OS = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Mercapto-phenetol und Dimethylsulfat (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 219; *Bl. Soc. chim. Belg.* **37** [1928], 98; *C.* **1927** II, 51). — Krystalle. F: 21,5°. Kp: 250—251°. — Beim Behandeln mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff entsteht 3-Brom-4-äthoxy-1-methylmercapto-benzol.

4-Oxy-diphenylsulfid $C_{12}H_{10}OS = HO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_5$ (H 859; E I 420). *B.* Durch Erhitzen von 4-Methoxy-diphenylsulfid mit 48%iger Bromwasserstoffsäure und Acetanhydrid auf 80—90° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1530). Beim Kochen von Phenylschwefelchlorid mit Phenol in Äther (LECHER, *B.* **58**, 413). Zur Bildung durch Erwärmen von Phenol mit Benzolsulfinsäure nach HINSBERG (*B.* **36**, 109) vgl. H., J., *Am. Soc.* **51**, 1531. — Prismen (aus Petroläther). Monoklin (ROBERTS, *Am. Soc.* **51**, 1530). F: 50—51° (H., J.). Kp_4: 165° bis 167°; Kp_3: 164—165° (H., J.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther und Benzol, schwer in Petroläther; 1 Liter Wasser löst 0,34 g (H., J.). — Bactericide und toxische Wirkung: H., J. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, die beim Erwärmen in Blau übergeht (H., J.).

6′-Chlor-3′-nitro-4-oxy-diphenylsulfid $C_{12}H_8O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufbewahren von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfinsäure-(1) mit Phenol in konz. Schwefelsäure (KRISHNA, *Soc.* **123**, 2784). — Gelbes Pulver (aus Aceton). F: 165—167°.

O_2N; S; OH; Cl

4-Oxy-diphenylsulfon $C_{12}H_{10}O_3S = HO\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methoxy-diphenylsulfon mit 48%iger Bromwasserstoffsäure und Acetanhydrid auf 90° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit 10%iger Natronlauge (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1531). Aus Phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 50° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 60). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (ST.), 136—137° (H., J.). Schwer löslich in Wasser und Petroläther, löslich in heißem Alkohol und Benzol (H., J.). — Bactericide Wirkung: H., J. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (H., J.).

4-Methoxy-diphenylsulfid $C_{13}H_{12}OS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_5$ (H 860). *B.* Aus 4-Oxy-diphenylsulfid und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (LECHER, *B.* **58**, 413). Zur Bildung aus 4-Oxy-diphenylsulfid und Methyljodid (HINSBERG, *B.* **36**, 110) vgl. noch HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1529. Durch tropfenweise Zugabe von diazotiertem p-Anisidin zu einer Lösung von Thiophenol in Natronlauge bei 70° (H., J., *Am. Soc.* **51**, 1532). Bei der Umsetzung von 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid mit Phenylschwefelchlorid in Äther (H., J., *Am. Soc.* **51**, 1532). — Ätherisch riechendes Öl. Kp_{13}: 194—195°; Kp_6: 161—163°; Kp_3: 150—152° (H., J.); Kp_{11}: 178—180° (L.). — Liefert beim Erhitzen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure und Acetanhydrid auf 80—90° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Natronlauge 4-Oxy-diphenylsulfid, beim Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig

unter Druck auf 60° oder beim Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure Diphenyldisulfid und 4-Brom-phenol (H., J.).

4-Methoxy-diphenylsulfon $C_{13}H_{12}O_3S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Methoxy-diphenylsulfid mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1531). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90—91°. Löslich in Äther, Benzol und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

4'-Oxy-4-methyl-diphenylsulfid $C_{13}H_{12}OS = HO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure auf 4'-Methoxy-4-methyl-diphenylsulfid in Eisessig (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1533). — Blättchen (aus Petroläther). F: 67—68°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. — Bactericide Wirkung: H., J. — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

4'-Methoxy-4-methyl-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}OS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch tropfenweise Zugabe von diazotiertem p-Anisidin zu einer Lösung von Thio-p-kresol in Natronlauge bei 70° (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1533). — Blättchen (aus Alkohol). F: 45—46°. Kp_4: 181—182°. Sehr leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol.

[4-Methoxy-phenyl]-p-tolyl-sulfon, 4'-Methoxy-4-methyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{14}O_3S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Zugabe einer Lösung von p-Toluolsulfonsäure-phenylester in Toluol zu 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther und Kochen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches (GILMAN, BEABER, MYERS, *Am. Soc.* **47**, 2050). — Krystalle (aus Alkohol und Benzol). F: 159° (unkorr.).

4.4'-Dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_{10}O_4S = (HO\cdot C_6H_4)_2SO_2$ (H 861). *B.* Zur Bildung durch Erhitzen von Phenol mit konzentrierter bzw. rauchender Schwefelsäure vgl. FOUQUE, LACROIX, *Bl.* [4] **33**, 183; ZEHENTER, FAUSER, *J. pr.* [2] **117**, 236. Neben anderen Produkten bei der Einw. von dampfförmigem Benzol, Toluol oder m-Xylol auf o- oder p-Phenolsulfonsäure bei 150—160° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (H. MEYER, *A.* **433**, 348). Aus Phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid und Phenol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 60). Durch Diazotieren von 4.4'-Diamino-diphenylsulfon und Verkochen des Diazoniumsalzes (M., *A.* **433**, 339). — F: 238—239° (ST.), 239° (M.), 240° (F., L.). — Liefert mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 4.4'-Dioxy-diphenylsulfon-disulfonsäure-(x.x) (ZEHENTER, FAUSER, *J. pr.* [2] **117**, 240). — $Na_2C_{12}H_8O_4S + C_2H_5\cdot OH$ (Z., BOHUNEK, NOWOTNY, *J. pr.* [2] **121**, 226 Anm. 1).

4.4'-Dimethoxy-diphenylsulfon $C_{14}H_{14}O_4S = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2SO_2$ (H 861). *B.* Beim Erhitzen von Anisol mit konz. Schwefelsäure unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (H. MEYER, *A.* **433**, 334). Aus 4.4'-Dioxy-diphenylsulfon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (M., *A.* **433**, 348). — F: 128°.

[4-Methoxy-phenylsulfon]-aceton $C_{10}H_{12}O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-anisolsulfinsaurem Natrium und Chloraceton (TRÖGER, BROHM, *J. pr.* [2] **111**, 185). Prismen. F: 76,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart geringer Mengen Natronlauge auf dem Wasserbad 3-[4-Methoxy-phenylsulfon]-chinaldin. — Phenylhydrazon. F: 140°.

Oxim $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Nadeln. F: 134° (TRÖGER, BROHM, *J. pr.* [2] **111**, 185). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser.

α'-Brom-α-[4-methoxy-phenylsulfon]-aceton $C_{10}H_{11}O_4BrS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenylsulfon]-aceton durch Bromieren in Benzol-Lösung (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 230). — Nadeln. F: 104°.

[4-Äthoxy-phenylsulfon]-aceton $C_{11}H_{14}O_4S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 421). Gibt mit 2-Amino-benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von geringen Mengen Natronlauge 3-[4-Äthoxy-phenylsulfon]-chinaldin (TRÖGER, BROHM, *J. pr.* [2] **111**, 191).

Semicarbazon $C_{12}H_{17}O_4N_3S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 179° (TRÖGER, BROHM, *J. pr.* [2] **111**, 190).

α'-Brom-α-[4-äthoxy-phenylsulfon]-aceton $C_{11}H_{13}O_4BrS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus [4-Äthoxy-phenylsulfon]-aceton durch Bromieren in Eisessig-Lösung (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 233). — Nadeln. F: 108°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser.

α-[4-Methoxy-phenylsulfon]-α'-p-tolylsulfon-aceton $C_{17}H_{18}O_6S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus α'-Brom-α-[4-methoxy-phenylsulfon]-aceton und p-toluolsulfinsaurem Natrium oder aus α'-Brom-α-p-tolylsulfon-aceton und p-anisolsulfinsaurem Natrium (TRÖGER, PAHLE, *J. pr.* [2] **112**, 230). — Rhomboeder. F: 140°. — Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd im Rohr bei 150° 3-[4-Methoxy-phenylsulfon]-2-[4-tolylsulfon-methyl]-chinolin.

α-[4-Äthoxy-phenylsulfon]-α'-p-tolylsulfon-aceton $C_{18}H_{20}O_6S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Tröger, Pahle, *J. pr.* [2] **112**, 234). — Rhomboeder. F: 116°.

4-Rhodan-phenol, 4-Oxy-phenylrhodanid $C_7H_5ONS = HO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CN$ (E I 421) *B.* Durch Einw. von methylalkoholischer Brom-Lösung auf Phenol und Ammoniumrhodanid in Methanol bei 15—20° (I. G. Farbenind., D.R.P. 491225; *C.* **1930** I, 2631; *Frdl.* **16**, 436). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 58°.

[4-Methoxy-phenylmercapto]-essigsäure, S-[4-Methoxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_9H_{10}O_3S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,7\times10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit bestimmt) (Behaghel, Rollmann, *B.* **62**, 2695).

[4-Äthoxy-phenylsulfon]-acetonitril, Cyanmethyl-[4-äthoxy-phenyl]-sulfon $C_{10}H_{11}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CN$ (H 863). Liefert mit 2-Amino-benzaldehyd in Gegenwart von wenig Alkali in Alkohol auf dem Wasserbad 2-Amino-3-[4-äthoxy-phenylsulfon]-chinolin (Tröger, Meinecke, *J. pr.* [2] **106**, 222).

β-[4-Methoxy-phenylmercapto]-propionsäure $C_{10}H_{12}O_3S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methoxy-thiophenol und überschüssiger β-Brom-propionsäure in alkal. Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (Krollpfeiffer, Mitarb., *B.* **58**, 1662). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 81—82°. — Beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure oder besser bei der Destillation im Vakuum über Phosphorpentoxyd entsteht 6-Methoxy-thiochromanon. Liefert beim Kochen mit Phosphoroxychlorid 6-Methoxy-thiochromon und harzige Produkte.

3-Brom-4-äthoxy-1-mercapto-benzol, 3-Brom-1-thio-hydrochinon-4-äthyläther, 3-Brom-4-äthoxy-thiophenol, 2-Brom-4-mercapto-phenetol C_8H_9OBrS, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2-Brom-4-amino-phenetol, setzt die Diazoverbindung mit äthylxanthogensaurem Kalium um und verseift das Reaktionsprodukt mit alkoh. Kalilauge (van Hove, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 221, 222; *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 100; *C.* **1927** II, 51). — Kp_{30}: 187—189°.

SH

·Br

$O\cdot C_2H_5$

3-Brom-4-äthoxy-1-methylmercapto-benzol, 3-Brom-1-thio-hydrochinon-1-methyläther-4-äthyläther, 2-Brom-4-methylmercapto-phenetol $C_9H_{11}OBrS = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Methylmercapto-phenetol mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff, zuletzt auf dem Wasserbad (van Hove, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 219; *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 98; *C.* **1927** II, 51). Aus 2-Brom-4-mercapto-phenetol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (van H., *Bl. Acad. Belg.* [5] **13**, 222; *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 100; *C.* **1927** II, 51). — Tafeln (aus Methanol). F: 17,3—17,4°. Kp: 301—302°; Kp_{25}: 194—195°. D_4^{17}: 1,4454.

1.4-Dimercapto-benzol, p-Phenylendimercaptan, Dithiohydrochinon $C_6H_6S_2 = C_6H_4(SH)_2$ (H 867; E I 422). *B.* Bei der Behandlung von 1.4-Dirhodan-benzol mit 50%iger alkoholischer Kalilauge (Challenger, Peters, *Soc.* **1928**, 1371). — Einw. von Nitrosylchlorid: Rheinboldt, *B.* **59**, 1312.

Polymeres p-Phenylendisulfid (H 867). Zersetzt sich bei ca. 330° (Challenger, Peters, *Soc.* **1928**, 1371).

1.4-Bis-methylsulfin-benzol, p-Phenylen-bis-methylsulfoxyd $C_8H_{10}O_2S_2 = C_6H_4(SO\cdot CH_3)_2$ (H 868). Existiert in 2 stereoisomeren Formen; das H 868 beschriebene Präparat von Zincke, Frohneberg (*B.* **42**, 2729) ist die höherschmelzende Form (Bell, Bennett, *Soc.* **1928**, 3192).

a) Höherschmelzende Form, α-Form. Tafeln (aus Wasser). F: 183° (Bell, Bennett). — $C_8H_{10}O_2S_2+HgCl_2$. Tafeln. F: 216° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form. Nadeln. F: 136° (Bell, Bennett). In allen Lösungsmitteln leichter löslich als die α-Form. — $C_8H_{10}O_2S_2+HgCl_2$. F: 188° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

1.4-Dirhodan-benzol, p-Phenylendirhodanid $C_8H_4N_2S_2 = C_6H_4(S\cdot CN)_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Rhodan-anilin und Kaliumrhodanid bei Gegenwart von Kupfer(I)-salz in schwefelsaurer Lösung (Challenger, Peters, *Soc.* **1928**, 1366, 1371, 1374). — Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F: 106°. Mit Wasserdampf nur schwer flüchtig. — Bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 5° entsteht 2-Nitro-1.4-dirhodan-benzol. Liefert bei der Behandlung mit 50%iger alkoholischer Kalilauge p-Phenylendimercaptan.

[4-Mercapto-phenylmercapto]-essigsäure, S-[4-Mercapto-phenyl]-thioglykolsäure, Dithiohydrochinon-S-essigsäure $C_8H_8O_2S_2 = HS\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von Äthylxanthogensäure-[4-(carboxymethylmercapto)-phenylester] mit alkoh. Kalilauge (Behaghel, *J. pr.* [2] **114**, 308). — Nadeln (aus Benzin + Benzol). F: 108,5° bis 109,5° (B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,7\times10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit bestimmt) (B., Rollmann, *B.* **62**, 2695).

[4-Methylmercapto-phenylmercapto]-essigsäure, S-[4-Methylmercapto-phenyl]-thioglykolsäure $C_9H_{10}O_2S_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog S-[2-Methylmercapto-phenyl]-thioglykolsäure (S. 800) (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 306). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 106—107°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,8 \times 10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit bestimmt).

Äthylxanthogensäure-[4-(carboxymethylmercapto)-phenylester], p-Äthylxanthogenphenylenthioglykolsäure $C_{11}H_{12}O_3S_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus S-[4-Amino-phenyl]-thioglykolsäure durch Diazotieren, Umsetzung mit Kaliumäthylxanthogenat in Wasser unter Eiskühlung und nachfolgendes Erwärmen mit Wasser (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 307). — Gelbliche Nadeln (aus Benzin). F: 101—102°.

Dithiohydrochinon-S.S-diessigsäure, p-Phenylen-bis-thioglykolsäure $C_{10}H_{10}O_4S_2 = C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung von rohem, aus diazotierter S-[4-Amino-phenyl]-thioglykolsäure und Kaliumäthylxanthogenat erhaltenem Äthylxanthogensäure-[4-(carboxymethylmercapto)-phenylester] mit alkoh. Kalilauge und Kochen des Reaktionsprodukts mit chloressigsaurem Natrium und Wasser (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 310). — Farblose Krystalle (aus Wasser). F: 210—214°. Über eine durch Umlösen aus Ameisensäure oder Erhitzen auf den Schmelzpunkt erhältliche gelbe Form vgl. BE. In der Wärme leicht löslich in Ameisensäure, Eisessig und Isoamylacetat, ziemlich leicht in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: BE.

4.4'-Bis-carboxymethylmercapto-diphenyldisulfid, p.p'-Bisthioglykolsäurediphenyldisulfid $C_{16}H_{14}O_4S_4 = [HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot S-]_2$. *B.* Beim Leiten von Luft durch eine konz. Lösung von S-[4-Mercapto-phenyl]-thioglykolsäure in Natronlauge (BEHAGHEL, *J. pr.* [2] **114**, 309). — Nadeln (aus Essigester). F: 166,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Essigester und in Ameisensäure und Pentachloräthan. Färbt sich beim Befeuchten mit Natronlauge gelb und löst sich in überschüssiger Natronlauge farblos.

2-Nitro-1.4-dirhodan-benzol $C_8H_3O_2N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Nitrierung von 1.4-Dirhodan-benzol mit Salpeterschwefelsäure bei 5° (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1371). Entsteht aus 3-Nitro-4-amino-phenylrhodanid sowie aus 4-Chlor-3-nitro-anilin oder 4-Brom-3-nitro-anilin beim Diazotieren und nachfolgenden Umsetzen mit Kaliumrhodanid und Kupfer(I)-rhodanid bzw. Eisen(III)-rhodanid (CH., P., *Soc.* **1928**, 1365, 1373, 1374). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°.

S·CN
·NO2
S·CN

Derivate von Selen- und Telluranalogen des Hydrochinons.

Tris-[4-oxy-phenyl]-selenoniumhydroxyd, 4.4'.4''-Trioxy-triphenylselenoniumhydroxyd $C_{18}H_{16}O_4Se = (HO \cdot C_6H_4)_3Se \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht neben einem Isomeren mit unbekannter Hydroxylstellung (S. 858) beim Behandeln von 3 Mol Phenol mit 1 Mol Selenylchlorid $SeOCl_2$ in Chloroform; man trennt die Isomeren durch Behandeln mit Aceton (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3264). — Das Chlorid gibt beim Lösen in Natronlauge und Fällen mit Kohlendioxyd oder der berechneten Menge Essigsäure Bis-[4.4'.4''-trioxy-phenylselenonium]-oxyd. — Chlorid $C_{18}H_{15}O_3Se \cdot Cl$. Prismen (aus Alkohol-Äther). F: 232° (Zers.) (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3264). Leicht löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion (p_H: 5,7), löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln; löslich in Natronlauge mit blaßgelber Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff; beim Erwärmen tritt Gelb- bis Grünfärbung auf. Gibt mit Eisen(III)-chlorid eine purpurrote Färbung. — Bromid. Nadeln (aus Alkohol-Äther). Zersetzt sich bei 237°. — Sulfat. Zersetzt sich bei 269—270°. — Nitrat $C_{18}H_{15}O_3Se \cdot NO_3$. Krystalle. F: 138—139° (Zers.). Löslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{18}H_{15}O_3Se \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 244°.

Anhydrid, Bis-[4.4'.4''-trioxy-triphenylselenonium]-oxyd $C_{36}H_{30}O_7Se_2 = (HO \cdot C_6H_4)_3Se \cdot O \cdot Se(C_6H_4 \cdot OH)_3$. *B.* Beim Lösen von 4.4'.4''-Trioxy-triphenylselenoniumchlorid in Natronlauge und Ausfällen mit Kohlendioxyd oder der berechneten Menge Essigsäure (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3265). — Amorph. Zersetzt sich bei 240°. Unlöslich in neutralen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Behandeln mit überschüssigem Brom Tris-[3-brom-4-oxy-phenyl]-selenoniumbromid und Tris-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-selenoniumbromid. Die alkal. Lösung gibt mit Mineralsäuren die entsprechenden Salze des Tris-[4-oxy-phenyl]-selenoniumhydroxyds.

Tris-[4-methoxy-phenyl]-selenoniumhydroxyd, 4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylselenoniumhydroxyd $C_{21}H_{22}O_4Se = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3Se \cdot OH$. Diese Konstitution kommt dem Tris-[x-methoxy-phenyl]-selenoniumhydroxyd von HILDITCH, SMILES (H 871) zu (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3265). — *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von Tris-[4-oxy-phenyl]-selenoniumchlorid mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung (M., B., *Soc.* **1928**, 3265). — $C_{21}H_{21}O_3Se \cdot Cl + HgCl_2$. Krystalle. F: 68—70°.

4-Methoxy-1-cyanselen-benzol, 4-Methoxy-phenylselencyanid C_8H_7ONSe = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem p-Anisidin und Kaliumselenocyanat in essigsaurer Lösung (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 338). — Blättchen (aus Alkohol). F: 65°. — Liefert bei der Aufspaltung mit alkoh. Natronlauge 4-Methoxy-selenophenol, das sich mit chloressigsaurem Natrium zu 4-Methoxy-phenylselenessigsäure umsetzt, und nicht rein erhaltenes 4.4'-Dimethoxy-diphenylselenid.

4-Methoxy-phenylselenessigsäure, Se-[4-Methoxy-phenyl]-selenoglykolsäure, Carboxymethyl-[4-methoxy-phenyl]-selenid $C_9H_{10}O_3Se = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Aufspaltung von 4-Methoxy-phenylselencyanid mit alkoh. Natronlauge und Umsetzung mit chloressigsaurem Natrium in wäßr. Alkohol (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 340). — Krystalle (aus Wasser). F: 69—70° (B., R., *J. pr.* [2] **123**, 340). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,1 \times 10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit bestimmt) (B., R., *B.* **62**, 2694).

Tris-[3-brom-4-oxy-phenyl]-selenoniumhydroxyd $C_{18}H_{13}O_4Br_3Se$ = $(HO \cdot C_6H_3Br)_3Se \cdot OH$. — Bromid $C_{18}H_{12}O_3Br_3Se \cdot Br$. *B.* Neben Tris-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-selenoniumbromid beim Behandeln von Bis-[4.4'.4''-trioxy-triphenylselenonium]-oxyd mit überschüssigem Brom (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3265). Mikrokrystallines Pulver. F: 251° (unter Rotfärbung). Unlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol. Leicht löslich in Natronlauge; Essigsäure fällt aus der Lösung Bis-[tris-(3-brom-4-oxy-phenyl)-selenonium]-oxyd.

Bis-[tris-(3-brom-4-oxy-phenyl)-selenonium]-oxyd $C_{36}H_{24}O_7Br_6Se_2$ = $(HO \cdot C_6H_3Br)_3Se \cdot O \cdot Se(C_6H_3Br \cdot OH)_3$. *B.* Beim Fällen einer Lösung von Tris-[3-brom-4-oxy-phenyl]-selenoniumbromid in Natronlauge mit Essigsäure (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3265). — F: 198°. — Gibt beim Behandeln mit Chlorwasser 4.6-Dichlor-2-brom-phenol.

Tris-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-selenoniumhydroxyd $C_{18}H_{10}O_4Br_6Se$ = $(HO \cdot C_6H_2Br_2)_3Se \cdot OH$. — Bromid $C_{18}H_9O_3Br_6Se \cdot Br$. *B.* Neben Tris-[3-brom-4-oxy-phenyl]-selenoniumbromid beim Behandeln von Bis-[4.4'.4''-trioxy-triphenyl-selenonium]-oxyd mit überschüssigem Brom (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3266). Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 261°. Schwer löslich. Gibt beim Behandeln mit Chlorwasser 4-Chlor-2.6-dibrom-phenol.

4-Rhodan-1-cyanselen-benzol, 4-Rhodan-phenylselencyanid $C_8H_4N_2SSe$ = $NC \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 4-Rhodan-anilin und Kaliumselenocyanat in schwefelsaurer Lösung (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1372, 1374). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther oder aus Alkohol). F: 109—110°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform. — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 3° oder von Salpetersäure (D: 1,5) bei —5° 1-Rhodan-benzol-seleninsäure-(4).

Se-[4-Methylmercapto-phenyl]-selenoglykolsäure $C_9H_{10}O_2SSe = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man setzt diazotierte Se-[4-Amino-phenyl]-selenoglykolsäure bei 70—80° mit Kaliumäthylxanthogenat um, verseift mit alkoh. Kalilauge, schüttelt mit 2 Mol Dimethylsulfat und verseift den so erhaltenen Methylester durch Erhitzen des Reaktionsgemisches (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 342, 343). — Krystalle (aus Wasser). F: 75—76°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,2 \times 10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit bestimmt) (B., R., *B.* **62**, 2694).

Se-[4-Carboxymethylmercapto-phenyl]-selenoglykolsäure, p-Phenylen-selenothiodiglykolsäure $C_{10}H_{10}O_4SSe = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von diazotierter Se-[4-Amino-phenyl]-selenoglykolsäure mit Kaliumäthylxanthogenat bei 70—80°, Verseifung mit alkoh. Kalilauge und Behandlung mit einer wäßr. Lösung von chloressigsaurem Natrium (BEHAGHEL, ROLLMANN, *J. pr.* [2] **123**, 341). — Krystalle (aus Wasser). F: 204—205°.

2-Nitro-4-rhodan-1-cyanselen-benzol, 2-Nitro-4-rhodan-phenylselencyanid $C_8H_3O_2N_3SSe$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 2-Nitro-4-rhodan-anilin mit Kaliumselenocyanat in essigsaurer Lösung (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1373, 1374). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. — Gibt mit alkoh. Alkali eine purpurrote Färbung.

[Formel: Benzolring mit Se·CN (1), NO_2 (2), S·CN (4)]

Diphenyl-[4-methoxy-phenyl]-telluroniumhydroxyd $C_{19}H_{18}O_2Te = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Umsetzung der aus Diphenyltellurdichlorid und 3 Mol 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Toluol erhaltenen Telluroniumsalze mit Kaliumjodid (LEDERER, *B.* **53**, 1435, 1442). — Jodid $C_{19}H_{17}OTe \cdot I + \frac{1}{2} C_2H_5 \cdot OH$. Prismen (aus Alkohol). — $C_{19}H_{17}OTe \cdot I + HgI_2$. Amorphes Pulver (aus Alkohol). F: 89—90°. — Pikrat $C_{19}H_{17}OTe \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 126° bis 127°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Diphenyl-[4-äthoxy-phenyl]-telluroniumhydroxyd $C_{20}H_{20}O_2Te = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Umsetzung der aus Diphenyltellurdichlorid und 3 Mol 4-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid in Toluol erhaltenen Telluroniumsalze mit Kaliumjodid (LEDERER, *B.* **53**, 1435, 1443). — Jodid $C_{20}H_{19}OTe \cdot I$. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol-Äther). F: ca. 131°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. — $C_{20}H_{19}OTe \cdot I + HgI_2$. Amorphes Pulver (aus Alkohol). F: 76—77°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

4.4'-Dimethoxy-diphenyltellurid, Di-p-anisyltellurid $C_{14}H_{14}O_2Te = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te$ (E I 423). *B.* Bei längerem Kochen von 4.4'-Dimethoxy-diphenyltellurdichlorid (s. u.) mit Zinkstaub in Benzol (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1082, 1085). — F: 53—54°. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform 4.4'-Dimethoxy-diphenyltellurdibromid.

4.4'-Dimethoxy-diphenyltelluroxyd $C_{14}H_{14}O_3Te = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeO$. — 4.4'-Dimethoxy-diphenyltellurdichlorid $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeCl_2$ (E I 424). *B.* Bei längerem Erhitzen von überschüssigem Anisol mit Tellurtetrachlorid auf 150—180° (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1082, 1085). F: 181—182°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in überschüssiger Natronlauge. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in Benzol 4.4'-Dimethoxy-diphenyltellurid. Wird durch Wasser wenig, durch wäßr. Natronlauge vollständig hydrolysiert. — 4.4'-Dimethoxy-diphenyltellurdibromid $C_{14}H_{14}O_2Br_2Te = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeBr_2$ (E I 424). F: 190° (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1085).

4.4'-Diäthoxy-diphenyltellurdichlorid $C_{16}H_{18}O_2Cl_2Te = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeCl_2$ (vgl. E I 424). Die von MORGAN, DREW (*Soc.* **127**, 2312) so formulierte Verbindung ist wahrscheinlich 2.2'-Dichlor-4.4'-diäthoxy-diphenyltellurid (s. u.) (BURSTALL, SUGDEN, *Soc.* **1930**, 231).

4.4'-Diphenoxy-diphenyltellurdichlorid $C_{24}H_{18}O_2Cl_2Te = (C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeCl_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Phenoxy-phenyltellurtrichlorid bei längerem Kochen von Diphenyläther mit Tellurtetrachlorid in Chloroform (DREW, *Soc.* **1926**, 227). Beim Erhitzen von 4-Phenoxy-phenyltellurtrichlorid mit Diphenyläther auf 140—165° unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Stickstoffstrom (D., *Soc.* **1926**, 227). — Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 157—158°. Wird beim Aufbewahren rosa. Leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Bleibt beim Erhitzen auf 210° unverändert. Wird durch siedende Kalilauge unter Bildung von Diphenyläther zersetzt.

4.4'-Dimethoxy-diphenylditellurid, Di-p-anisylditellurid $C_{14}H_{14}O_2Te_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te \cdot Te \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (E I 425). *B.* Bei der Reduktion von 4-Methoxy-phenyltellurtrichlorid mit kalter wäßriger Kaliumpyrosulfit-Lösung (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1084). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin), grüne Krystalle (aus Benzol). F: 56—58° (M., DREW, *Soc.* **127**, 2314). — Oxydiert sich allmählich an der Luft zu einer gelbgrauen Substanz (M., K.). Die alkoh. Lösung wird bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd sofort farblos; beim Einengen bildet sich ein farbloser amorpher Niederschlag (M., K.). Liefert beim Einleiten von Chlor in eine Chloroform-Lösung 4-Methoxy-phenyltellurtrichlorid zurück und reagiert analog mit Brom unter Bildung von 4-Methoxy-phenyltellurtribromid (M., K.).

4.4'-Diäthoxy-diphenylditellurid, Di-p-phenetylditellurid $C_{16}H_{18}O_2Te_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te \cdot Te \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (E I 425). *B.* Aus 4-Äthoxy-phenyltellurtrichlorid durch Reduktion mit Kaliumpyrosulfit in Wasser bei 0° (MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 2311). — Orangerote Nadeln oder goldorangefarbene Tafeln (aus Ligroin). Schmilzt bei 107—108° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, viel schwerer in Petroläther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind rot. — Die Lösungen oxydieren sich an der Luft unter Abscheidung eines Niederschlags, der durch Alkalidisulfit-Lösung wieder zum Ausgangsmaterial reduziert wird. Liefert bei der Einw. von kalter konzentrierter Salpetersäure 4-Nitro-phenetol. Wird durch Methyljodid zersetzt.

4.4'-Diphenoxy-diphenylditellurid $C_{24}H_{18}O_2Te_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te \cdot Te \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Bei der Reduktion von 4-Phenoxy-phenyltellurtrichlorid mit kalter wäßriger Kaliumpyrosulfit-Lösung (DREW, *Soc.* **1926**, 228). — Bronzeglänzende, braunviolette oder purpurrote Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). Schmilzt bei 87—88° zu einer roten Flüssigkeit. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Aceton, ziemlich leicht in Petroläther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Lösungen sind rot. — Liefert mit Brom in kaltem Chloroform 4-Phenoxy-phenyltellurtribromid. Beim Behandeln mit warmer konzentrierter Salpetersäure entsteht 4.4'-Dinitro-diphenyläther.

2.2'(?)-Dichlor-4.4'-diäthoxy-diphenyltellurid $C_{16}H_{16}O_2Cl_2Te = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Cl)_2Te$. Zur Konstitution vgl. BURSTALL, SUGDEN, *Soc.* **1930**, 231. — *B.* Aus 4-Äthoxy-phenyl-

tellurtrichlorid bei 6-stdg. Erhitzen mit Phenetol auf 180—190° (MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 2312). — Nadeln (aus Methanol). F: 108°. — Beim Kochen mit verd. Kalilauge wird nur langsam Chlor abgegeben unter Bildung von Phenetol.

4. *Dioxybenzol-Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie von Brenzcatechin, Resorcin oder Hydrochinon abzuleiten sind.*

x-Dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_{10}O_4S = (HO\cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* In geringer Menge neben viel 4.4'-Dioxy-diphenylsulfon beim Erhitzen von 2 Tln. Phenol mit 1 Tl. rauchender Schwefelsäure auf 180—190° (ZEHENTER, FAUSER, *J. pr.* [2] **117**, 235). — Nadeln (aus Wasser). F: 173—174°. 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 0,32 g; löslich in Benzol und Toluol, leicht löslich in Äther und Alkohol. — Wird durch siedendes Wasser, verd. Schwefelsäure oder Eisessig nicht verändert. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure allmählich unter Sulfurierung. Mit rauchender Schwefelsäure erhält man bei 90—100° eine Phenoldisulfonsäure, bei 180—190° eine Phenoltrisulfonsäure. Liefert beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure x-Dinitro-x-dioxy-diphenylsulfon. — $NaC_{12}H_9O_4S + C_{12}H_{10}O_4S + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Verliert bei 140—150° Wasser, zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Dunkelfärbung. Löst sich in Wasser mit alkal. Reaktion.

x-Diacetoxy-diphenylsulfon $C_{16}H_{14}O_6S = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Beim Kochen von x-Dioxy-diphenylsulfon mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZEHENTER, FAUSER, *J. pr.* [2] **117**, 238). — Plättchen (aus Alkohol). F: 121°.

x-Dinitro-x-dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_8O_8N_2S = [HO\cdot C_6H_3(NO_2)]_2SO_2$. *B.* Beim Erwärmen von x-Dioxy-diphenylsulfon mit verd. Salpetersäure (ZEHENTER, FAUSER, *J. pr.* [2] **117**, 238). — Gelbliche Platten (aus Eisessig). F: 229—230°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalilaugen mit dunkelgelber Farbe. — Verbrennt ohne Verpuffung.

x-Dioxy-diphenylselenid $C_{12}H_{10}O_2Se = (HO\cdot C_6H_4)_2Se$. *B.* Beim Erhitzen von Phenol mit seleniger Säure (TAKAMATSU, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 91; *C.* **1928** II, 649). — Rotbraun, amorph. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol. Leicht löslich in Alkalilaugen, unlöslich in Ammoniak.

Tris-[x-oxy-phenyl]-selenoniumhydroxyd $C_{18}H_{16}O_4Se = (HO\cdot C_6H_4)_3Se\cdot OH$. — Chlorid $C_{18}H_{15}O_3Se\cdot Cl + 2H_2O$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Tris-[4-oxy-phenyl]-selenoniumchlorid beim Behandeln von 3 Mol Phenol mit 1 Mol Selenylchlorid $SeOCl_2$ in Chloroform; man trennt die Isomeren durch Behandeln mit Aceton (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3266). Krystalle. Zersetzt sich bei 125°. Löslich in heißem Wasser. Gibt beim Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Kohlendioxyd oder Essigsäure Bis-[tris-(x-oxy-phenyl)-selenonium]-oxyd $(HO\cdot C_6H_4)_3Se\cdot O\cdot Se(C_6H_4\cdot OH)_3$ (amorph; zersetzt sich bei 180°).

Tris-[x-methoxy-phenyl]-selenoniumhydroxyd $C_{21}H_{22}O_4Se = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3Se\cdot OH$.
a) Tris-[x-methoxy-phenyl]-selenoniumhydroxyd von Hilditch, Smiles (H 871). Ist als Tris-[4-methoxy-phenyl]-selenoniumhydroxyd (S. 855) erkannt worden (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3262, 3265).

b) Tris-[x-methoxy-phenyl]-selenoniumhydroxyd von Morgan, Burstall. *B.* Das ölige Chlorid entsteht beim Kochen von Tris-[x-oxy-phenyl]-selenoniumchlorid mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3266). — Verbindung des Chlorids mit Quecksilber(II)-chlorid. F: 54—55°.

Bis-[x-carboxymethoxy-phenyl]-selenoxyd, Bisphenoxyessigsäureselenoxyd $C_{16}H_{14}O_7Se = (HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4)_2SeO$. *B.* Beim Erhitzen von Phenoxyessigsäure mit seleniger Säure (TAKAMATSU, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 91; *C.* **1928** II, 649). — Hellgelb, amorph. Zersetzt sich bei 210°. Leicht löslich in Methanol, schwer in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzin und Aceton; leicht löslich in Alkalicarbonat-Lösung. [GOTTFRIED]

2. Dioxy-Verbindungen $C_7H_8O_2$.

1. *2.3-Dioxy-toluol, 3-Methyl-brenzcatechin, Isohomobrenzcatechin* $C_7H_8O_2$, Formel I auf S. 859 (H 872; E I 426). Liefert bei der Oxydation mit Luft in Gegenwart von Laccase in wäßr. Lösung ein braunes, bis 280° nicht schmelzendes Produkt, das in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine schwarzbraune Färbung gibt (MAJIMA, TAKAYAMA, *B.* **53**, 1916). Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung: WILLIAMS, LASSELLE, REED, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 852; *C.* **1926** I, 279. Liefert mit Eisenchlorid in Wasser unter Eiskühlung ein blauschwarzes, in Alkalien mit dunkelgrüner Farbe lösliches Eisensalz

(vielleicht Formel II), das bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig und nachfolgendem Kochen mit Acetanhydrid 4.5.4'.5'-Tetraacetoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl gibt (M., T.). — Ruft auf der Haut leichte Entzündungen hervor (M., *B.* **55**, 212).

2-Oxy-3-methoxy-toluol $C_8H_{10}O_2$, Formel III (E I 426). Gibt bei der Oxydation mit Luft bei Gegenwart von Laccase in verd. Alkohol oder mit Eisenchlorid in kaltem wäßrigem Alkohol 5.5'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenochinon-(4.4') (Syst. Nr. 802) (MAJIMA, TAKAYAMA, *B.* **53**, 1913).

2.3-Dimethoxy-toluol $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (E I 426). Kp_{15}: 115—117° (v. BRUCHHAUSEN, *Ar.* **1925**, 595). — Gibt beim Behandeln mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei 40—50° 3.4-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon.

3-Methoxy-2-acetoxy-toluol $C_{10}H_{12}O_3$, Formel IV. Liefert bei der Einw. von salpetrigsäurefreier Salpetersäure (D: 1,4) in Acetanhydrid bei —15° und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit Natronlauge geringe Mengen 4-Nitro-2-oxy-3-methoxy-toluol(?) und ein Produkt, das beim Methylieren mit Dimethylsulfat und Nitrieren mit überschüssiger rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad in 4.5-Dinitro-2.3-dimethoxy-toluol übergeht (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1971).

4.5.6-Trichlor-2.3-dioxy-toluol, 4.5.6-Trichlor-isohomobrenzcatechin $C_7H_5O_2Cl_3 = CH_3\cdot C_6Cl_3(OH)_2$ (H 872; E I 427). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,45) oder Stickstofftetroxyd unter Kühlung eine Verbindung $C_7H_7O_8N_2Cl_3$ (s. u.) (ZINCKE, *A.* **435**, 152, 160, 166, 168).

I. II. III. IV. V.

Verbindung $C_7H_7O_8N_2Cl_3 = O_2N\cdot CHCl\cdot CCl(NO_2)\cdot C(CH_3){:}CCl\cdot C(OH)_2\cdot CO_2H$(?). *B.* s. o. — Nadeln (aus Benzol, Chloroform oder Salpetersäure). F: 125—126° (ZINCKE, *A.* **435**, 168). — Zersetzt sich beim Schmelzen, beim Kochen der Lösungen in Wasser oder Eisessig sowie beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Bildung einer Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6$ vom Schmelzpunkt 175° (Syst. Nr. 1054; vgl. H **10**, 29). Beim Lösen in Sodalösung oder Natronlauge entstehen wechselnde Mengen salpetrige Säure, Oxalsäure und Kohlendioxyd.

ω-Brom-2.3-dimethoxy-toluol, 2.3-Dimethoxy-benzylbromid $C_9H_{11}O_2Br = CH_2Br\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Bromwasserstoff auf eine Lösung von 2.3-Dimethoxy-benzylalkohol in Benzol unter Kühlung (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **127**, 1437). — F: ca. 27—29°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wird an feuchter Luft allmählich hydrolysiert. Wirkt stark tränenreizend.

4-Nitro-2-oxy-3-methoxy-toluol $C_8H_9O_4N$, Formel V. *B.* Entsteht wahrscheinlich in geringer Menge bei der Einw. von salpetrigsäurefreier Salpetersäure (D: 1,4) auf 3-Methoxy-2-acetoxy-toluol in Acetanhydrid bei —15° und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit Natronlauge auf dem Wasserbad (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1971). — Nadeln (aus Wasser). F: 60—61°. Löst sich in Sodalösung mit goldgelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

4.5-Dinitro-2.3-dimethoxy-toluol $C_9H_{10}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel (E I 427). *B.* Durch Einw. von salpetrigsäurefreier Salpetersäure (D: 1,4) auf 3-Methoxy-2-acetoxy-toluol in Acetanhydrid bei —15°, Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit warmer Natronlauge, Methylierung mit Dimethylsulfat und nachfolgende Nitrierung mit überschüssiger rauchender Salpetersäure (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1971). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125—127°.

2. ***2.4-Dioxy-toluol, 4-Methyl-resorcin, Kresorcin*** $C_7H_8O_2$, Formel VI auf S. 860 (H 872; E I 428). Für die von Kresorcin abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht. — Zur Bildung aus 2-Oxy-4-amino-toluol durch Diazotieren und Verkochen der Lösung (WALLACH, *B.* **15**, 2835) vgl. HENRICH, *B.* **55**, 3915. — Krystalle (aus Toluol). F: 105—107° (H.), 103—105° (JOHNSON, LANE, *Am. Soc.* **43**, 355). Die in der älteren Literatur für Kresorcin angegebenen niedrigeren

Schmelzpunkte beziehen sich auf Gemische von Kresorcin mit Orcin oder 2-Methyl-resorcin (J., L., *Am. Soc.* **43**, 351, 355). Kp: 270—275° (J., L.). — Liefert mit etwas mehr als 1 Mol Isoamylnitrit in alkoh. Kalilauge unter Eiskühlung 5-Nitroso-2.4-dioxy-toluol (Syst. Nr. 774) (H.), mit 2 Mol Isoamylnitrit in Alkohol 3.5-Dinitroso-2.4-dioxy-toluol (Syst. Nr. 716) (H., GÖTZ, *B.* **58**, 1069). Durch Einw. von mit Stickoxyden gesättigter rauchender Salpetersäure auf eine Lösung von Kresorcin in Äther anfangs unter Kühlung, danach auf dem Wasserbad entstehen 3-Nitro-2.4-dioxy-toluol und 5-Nitro-2.4-dioxy-toluol (H.). — Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 215.

2-Oxy-4-methoxy-toluol $C_8H_{10}O_2$, Formel VII. *B.* Aus 2-Amino-4-methoxy-toluol (H **13**, 599) durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und langes Kochen mit Wasser (LIMPACH, *B.* **24** [1891], 4139). — F: 47°. Kp: 245,5°.

4-Oxy-2-p-kresoxy-toluol, 5-Oxy-2.4′-dimethyl-diphenyläther $C_{14}H_{14}O_2$, Formel VIII. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-4-oxy-toluol mit p-Kresol, Kaliumhydroxyd und wenig Wasser in Gegenwart von Kupferpulver auf 200—220° (PUMMERER, MELAMED, PUTTFARCKEN, *B.* **55**, 3129). — Krystalle (aus Pentan). F: 33—34°. Kp_{12}: 200°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in heißem Wasser, leicht in Natronlauge. — Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine rasch vorübergehende Grünfärbung.

VI. VII. VIII. IX. X.

3.5-Dibrom-2.4-dioxy-toluol, 3.4-Dibrom-kresorcin $C_7H_6O_2Br_2$, Formel IX. Diese Konstitution kommt dem Dibromkresorcin von LUTHER (*Ar.* **244** [1906], 564; H 873) zu (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 12). — *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-2-methoxy-toluol oder dem entsprechenden Äthyläther beim Erhitzen mit bei 14° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig auf 100° im Rohr (F., OE., *A.* **462**, 13). — F: 85°.

3.5-Dibrom-4-oxy-2-methoxy-toluol $C_8H_8O_2Br_2$, Formel X ($R = CH_3$). *B.* Beim Aufbewahren von 3.5-Dibrom-1-nitro-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 12). — Nadeln (aus Benzin). F: 60°.

3.5-Dibrom-4-oxy-2-äthoxy-toluol $C_9H_{10}O_2Br_2$, Formel X ($R = C_2H_5$). *B.* Beim Aufbewahren von 3.5-Dibrom-1-nitro-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 10). Beim Erwärmen von 3.5-Dibrom-1-nitro-2-äthoxy-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) mit 2n-Natronlauge (F., OE.). — Krystalle (aus Benzin). F: 91°. Läßt sich im Vakuum destillieren. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Benzin. — Liefert beim Behandeln mit verd. Salpetersäure oder Natriumnitrit in Eisessig 3-Brom-5-nitro-4-oxy-2-äthoxy-toluol. Mit rauchender Salpetersäure entsteht 3.5-Dibrom-1-nitro-2-äthoxy-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4).

XI. XII. XIII. XIV.

3.5-Dibrom-2-methoxy-4-acetoxy-toluol $C_{10}H_{10}O_3Br_2$, Formel XI ($R = CH_3$). *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid und Schwefelsäure auf 3.5-Dibrom-4-oxy-2-methoxy-toluol (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 12). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104°.

3.5-Dibrom-2-äthoxy-4-acetoxy-toluol $C_{11}H_{12}O_3Br_2$, Formel XI ($R = C_2H_5$). *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dibrom-4-oxy-2-äthoxy-toluol mit Acetanhydrid und Schwefelsäure (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 11). — Prismen (aus Benzin). F: 67°.

3.5-Dibrom-2.4-diacetoxy-toluol $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = CH_3\cdot C_6HBr_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dibrom-2.4-dioxy-toluol mit Acetanhydrid und Schwefelsäure (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 13). — Nadeln (aus Benzin). F: 67°.

ω.ω-Dichlor-3.5-dibrom-4-oxy-2-methoxy-toluol, 3.5-Dibrom-4-oxy-2-methoxy-benzylidenchlorid $C_8H_6O_2Cl_2Br_2$, Formel XII. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dibrom-4-oxy-2-methoxy-benzaldehyd mit Phosphorpentachlorid in Benzol (LINDEMANN, FORTH, *A.* **435**, 232). — Krystalle (aus Benzin). F: 81°.

ω.ω-Dichlor-3.5-dibrom-2-oxy-4-methoxy-toluol, 3.5-Dibrom-2-oxy-4-methoxy-benzylidenchlorid $C_8H_6O_2Cl_2Br_2$, Formel XIII auf S. 860. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dibrom-2-oxy-4-methoxy-benzaldehyd mit Phosphorpentachlorid in Benzol (LINDEMANN, FORTH, *A.* **435**, 230). — Nadeln (aus Petroläther). F: 99°.

3.5.ω.ω-Tetrabrom-4-oxy-2-methoxy-toluol, 3.5-Dibrom-4-oxy-2-methoxy-benzylidenbromid $C_8H_6O_2Br_4$, Formel XIV auf S. 860. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dibrom-4-oxy-2-methoxy-benzaldehyd mit Phosphorpentabromid in Benzol (LINDEMANN, FORTH, *A.* **435**, 231). — Krystalle (aus Benzin). F: 111°. — Liefert beim Behandeln mit Ammoniak oder Alkalilauge unter Farbwechsel von Gelb über Blau in Hellgelb 3.5-Dibrom-4-oxy-2-methoxy-benzaldehyd zurück. Beim Behandeln mit wäßr. Natriumacetat-Lösung in Äther entsteht 3.5-Dibrom-2-methoxy-1-brommethylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Syst. Nr. 743).

3-Nitro-2.4-dioxy-toluol, 3-Nitro-kresorcin $C_7H_7O_4N$, Formel XV. *B.* Neben 5-Nitro-2.4-dioxy-toluol bei der Einw. von mit Stickoxyden gesättigter rauchender Salpetersäure auf 2.4-Dioxy-toluol in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (HENRICH, *B.* **55**, 3916). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Petroläther sowie in kalter Sodalösung. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

5-Nitro-2.4-dioxy-toluol, 5-Nitro-kresorcin $C_7H_7O_4N$, Formel XVI. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Orangegelbe Nadeln (aus Gasolin). F: 118—119°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und in Sodalösung. Ist nicht mit Wasserdampf flüchtig.

XV. (CH_3; ·OH; ·NO_2; OH) XVI. (CH_3; ·OH; O_2N·; OH) XVII. (CH_3; ·O·C_2H_5; O_2N·; ·Br; OH) XVIII. (CH_3; O_2N·; ·OH; O_2N·; ·NO_2; O·CH_3)

5-Nitro-2.4-dimethoxy-toluol, 5-Nitro-kresorcin-dimethyläther $C_9H_{11}O_4N = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dichlor-3-nitro-toluol mit Natriummethylat-Lösung auf 115—120° (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 585). Neben geringeren Mengen 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol bei mehrstündigem Kochen von 2.5-Dinitro-4-methoxy-toluol mit Natriummethylat-Lösung (D., K.). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 117° bis 118°. Thermische Analyse des binären Systems mit 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol (Bildung einer Additionsverbindung 1 : 1): D., K., *Soc.* **1927**, 586.

3-Brom-5-nitro-4-oxy-2-äthoxy-toluol, 3-Brom-5-nitro-kresorcin-2-äthyläther $C_9H_{10}O_4NBr$, Formel XVII. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dibrom-4-oxy-2-äthoxy-toluol mit verd. Salpetersäure oder mit Natriumnitrit in Eisessig (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 13). Bei der Einw. von Wasser oder Alkohol auf 3.5-Dibrom-1-nitro-2-äthoxy-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (F., OE.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 73°.

3.5.6-Trinitro-2-oxy-4-methoxy-toluol, 3.5.6-Trinitro-kresorcin-4-methyläther $C_8H_7O_8N_3$, Formel XVIII. Diese Konstitution kommt der von ROBINSON (*Soc.* **109** [1916], 1090; E I **6**, 433) als 2.5.6-Trinitro-3-oxy-4-methoxy-toluol beschriebenen Verbindung zu (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 646, 647).

3.5.6-Trinitro-2.4-dimethoxy-toluol, 3.5.6-Trinitro-kresorcin-2.4-dimethyläther $C_9H_9O_8N_3 = CH_3\cdot C_6(NO_2)_3(O\cdot CH_3)_2$. Diese Konstitution kommt der von ROBINSON (*Soc.* **109** [1916], 1090; E I **6**, 433) als 2.5.6-Trinitro-3.4-dimethoxy-toluol beschriebenen Verbindung zu (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 647).

3. ***2.5-Dioxy-toluol, 2-Methyl-hydrochinon, Toluhydrochinon, Hydrotoluchinon*** $C_7H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 874; E I 428). (CH_3; ·OH; HO·) *B.* Neben anderen Produkten beim Schütteln von 4-Azido-toluol mit der 5-fachen Menge verd. Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure + 1,75 Vol. Wasser) im Gemisch mit Quarzsand bei 50—70° oder beim Kochen von 4-Azido-toluol mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure + 3 Vol. Wasser) und nachfolgenden Destillieren mit Wasserdampf (BAMBERGER, BRUN, *Helv.* **6**, 936, 944). Bei der elektrolytischen Oxydation von 2-Methoxy-toluol oder von 3-Methoxy-toluol an Bleidioxyd-Anoden in verd. Schwefelsäure ohne Anwendung eines Diaphragmas, neben anderen Produkten (FICHTER, RIS, *Helv.* **7**, 809). Bei mehrstündigem Kochen von 3-Methoxy-toluol mit Bleidioxyd und verd. Schwefelsäure (F., R., *Helv.* **7**, 810). Beim Erwärmen von Toluchinol (Syst. Nr. 741) mit verd. Natronlauge (BA., *A.* **390** [1912], 166). — F: 124° (F., R.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 834,6 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, STARCZEWSKA, *J. Chim. phys.* **23**, 822). Aufnahme von Toluhydrochinon durch Viscoseseide aus wäßr.

Lösung: Brass, *Z. ang. Ch.* **40**, 1222. Oxydations-Reduktionspotential des Systems Toluhydrochinon/Benzochinon in 0,1 n-Salzsäure bei 18° und 25,4°: Biilmann, Jensen, Pedersen, *Soc.* **127**, 203; des Systems Toluhydrochinon/Toluchinon in 0,1 n-Salzsäure bei 0° und 25°: Conant, Fieser, *Am. Soc.* **45**, 2198.

Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in Essigsäure + verd. Schwefelsäure an einer Platin-Anode unter Kühlung und nachfolgendem Erwärmen des gebildeten Chinhydrons mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung wenig 4.4'-Dimethyl-diphenyl-dichinon-(2.5.2'.5') (Syst. Nr. 720) (Fichter, Ris, *Helv.* **7**, 811, 813). Gibt beim Kochen mit Eisenchlorid-Lösung Toluchinon (Mörner, *H.* **117**, 80). Bildung einer Huminsäure bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat in Sodalösung: Eller, *A.* **431**, 150). — Bactericide Wirkung: Cooper, Forstner, *Biochem. J.* **18**, 944; Caius, Naidu, Jang, *Indian J. med. Res.* **15**, 121; *C.* **1929** II, 56.

2.5-Dimethoxy-toluol, Toluhydrochinon-dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ (H 874). Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in verd. Essigsäure + wenig Schwefelsäure an einer Platinanode 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-4.4'-dimethyl-diphenyl(?) (Syst. Nr. 597) und 5.5'-Dimethoxy-4.4'-dimethyl-diphenochinon-(2.2')(?) (Syst. Nr. 802) (Fichter, Ris, *Helv.* **7**, 812).

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
CH_3; ·OH; HO·; Cl	CH_3; ·OH; HO·; ·Br	CH_3; ·OH; HO·; Br	CH_3; Br·; ·OH; HO·; ·Br; Br	CH_3; O_2N·; ·O·CH_3; HO·; ·Br; NO_2	CH_3; O_2N·; ·O·CH_3; CH_3·O·; ·Br; NO_2

4-Chlor-2.5-dioxy-toluol $C_7H_7O_2Cl$, Formel I (H 875). Krystalle (aus Chloroform). F: 172—174° (unkorr.) (Biilmann, Jensen, Pedersen, *Soc.* **127**, 206). Oxydations-Reduktionspotential des Systems 4-Chlor-2.5-dioxy-toluol/Benzochinon in 0,1 n-Salzsäure bei 25°: B., J., P.

3-Brom-2.5-dioxy-toluol $C_7H_7O_2Br$, Formel II (H 876). *B.* Bei der Reduktion von 6-Brom-toluchinon mit schwefliger Säure (Raiford, *Am. Soc.* **44**, 163; Kohn, Marberger, *M.* **45**, 658). — Fast farblose Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 117° (R.).

3-Brom-2.5-dimethoxy-toluol $C_9H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Brom-2.5-dioxy-toluol beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge (Kohn, Marberger, *M.* **45**, 658). — Flüssig. — Liefert mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung 3-Brom-4.6-dinitro-2.5-dimethoxy-toluol.

3-Brom-2.5-diacetoxy-toluol $C_{11}H_{11}O_4Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-2.5-dioxy-toluol mit Natriumacetat und Acetanhydrid (Raiford, *Am. Soc.* **44**, 163). — Krystalle (aus Ligroin). F: 79°.

4-Brom-2.5-dioxy-toluol $C_7H_7O_2Br$, Formel III (H 876). *B.* Bei der Einw. von Brom auf Toluhydrochinon in Chloroform + Äther (Biilmann, Jensen, Pedersen, *Soc.* **127**, 207). — Krystalle (aus Toluol). F: 176—178°. Oxydations-Reduktions-Potential des Systems 4-Brom-2.5-dioxy-toluol/Benzochinon in 0,1 n-Salzsäure bei 25°: B., J., P.

4.6-Dibrom-2.5-diacetoxy-toluol $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = CH_3 \cdot C_6HBr_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-toluchinon mit überschüssigem Zinkstaub und Acetanhydrid (Kohn, Sussmann, *M.* **46**, 209). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

3.4.6-Tribrom-2.5-dioxy-toluol $C_7H_5O_2Br_3$, Formel IV (H 876). Zur Bildung nach Canzoneri, Spica, *G.* **12** [1882], 471 vgl. Raiford, Woolfolk, *Am. Soc.* **46**, 2253 Anm. 15. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 202°.

3-Brom-4.6-dinitro-5-oxy-2-methoxy-toluol $C_8H_7O_6N_2Br$, Formel V. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-4.6-dinitro-2.5-dimethoxy-toluol mit Pyridin (Kohn, Marberger, *M.* **45**, 659). — Gelbliche Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 86°. — Kaliumsalz. Rot.

3-Brom-4.6-dinitro-2.5-dimethoxy-toluol $C_9H_9O_6N_2Br$, Formel VI. *B.* Bei tropfenweisem Eintragen von 3-Brom-2.5-dimethoxy-toluol in rauchende Salpetersäure unter Eiskühlung (Kohn, Marberger, *M.* **45**, 658). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124—126°. — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin 4.6-Dinitro-3-anilino-5-oxy-2-methoxy-toluol. Beim Kochen mit Pyridin entsteht 3-Brom-4.6-dinitro-5-oxy-2-methoxy-toluol.

4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenylsulfon, α-m-Oxytolylsulfon $C_{14}H_{14}O_4S$, s. nebenstehende Formel (E I 430). *B.* Beim Erhitzen von m-Kresol mit 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6) in Gegenwart von Phosphorpentoxyd im Rohr auf 170° (Zehenter, Bohunek, Nowotny, *J. pr.* [2] **121**, 230). — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenylsulfon-disulfonsäure-(x.x'); beim

HO·⟨ ⟩·SO_2·⟨ ⟩·OH (CH_3, CH_3)

Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100—120° entsteht dagegen hauptsächlich 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6). — $NaC_{14}H_{13}O_6S + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Na_2C_{14}H_{12}O_6S + C_2H_5 \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser. Reagiert stark alkalisch. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung einen braunen Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit in 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenylsulfon umwandelt.

4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{14}O_4S$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der von TASSINARI (*G.* **19** [1889], 946) und ZEHENTER (*M.* **33** [1912], 334) als Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon aus o-Kresol (H 891; E I 438) beschriebenen Verbindung zu (KOLHATKAR, BOKIL, *J. indian chem. Soc.* 7 [1930], 844). — Zur Bildung aus o-Kresol und rauchender Schwefelsäure (8% SO_3) (Z., *M.* **33** [1912], 333) vgl. REVERDIN, ROETHLISBERGER, *Helv.* **3**, 487. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,46) in Eisessig bei 40—50° x.x-Dinitro-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon vom Schmelzpunkt 243° (s. u.) (R., R., *Helv.* **3**, 489).

4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{16}H_{18}O_4S = [CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)]_2SO_2$. *B.* In geringer Menge neben 2-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(5) beim Behandeln von Methyl-o-tolyl-äther mit rauchender Schwefelsäure (3% SO_3) bei 10—15° (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1992; vgl. KOLHATKAR, BOKIL, *J. indian chem. Soc.* 7 [1930], 844). — Nadeln. F: 138°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (M., SHAH).

4.4'-Diacetoxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{18}H_{18}O_6S = [CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)]_2SO_2$ (vgl. H 891; E I 438). F: 130—131° (REVERDIN, ROETHLISBERGER, *Helv.* **3**, 491). — Lieferte beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,51) bei 22—35° bei einem Versuch geringe Mengen x.x-Dinitro-4.4'-diacetoxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon vom Schmelzpunkt 204° bis 205° (s. u.).

2-Oxy-5-rhodan-toluol, 4-Oxy-3-methyl-phenylrhodanid, 4-Rhodan-o-kresol C_8H_7ONS, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natriumrhodanid und Brom auf o-Kresol in mit Natriumbromid gesättigtem Methanol bei —5° (KAUFMANN, *Ar.* **1929**, 201, 210). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 71°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen; die alkal. Lösungen werden beim Erwärmen gelb, beim Neutralisieren wieder farblos.

x.x-Dinitro-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{12}O_8N_2S = [CH_3 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)]_2SO_2$.

a) Präparat vom Schmelzpunkt 243° (vgl. E I 438). *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,46) auf 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon in Eisessig bei 40—50° (REVERDIN, ROETHLISBERGER, *Helv.* **3**, 489). — F: 243°. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in siedendem Eisessig entsteht eine sehr leicht oxydierbare Base [schwach braune Nadeln aus wäßr. Aceton; F: 212° (Zers.)], die eine sehr beständige, in gelben Nadeln krystallisierende Diazoverbindung liefert. Gibt beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) anfangs bei —10°, danach bei 20° das Isomere vom Schmelzpunkt 209—210° und 3.5-Dinitro-2-oxy-toluol. Beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad bildet sich eine in Wasser lösliche Nitrokresolsulfonsäure(?).

b) Präparat vom Schmelzpunkt 209—210°. *B.* Neben 3.5-Dinitro-2-oxy-toluol beim Eintragen des Isomeren vom Schmelzpunkt 243° in rauchende Schwefelsäure (10% SO_3) bei —10° und nachfolgenden Anwärmen auf ca. 20° (REVERDIN, ROETHLISBERGER, *Helv.* **3**, 490). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 209—210°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Eisessig eine Base, die in Lösung an der Luft nicht oxydiert wird und eine wenig beständige Diazoverbindung gibt.

x.x-Dinitro-4.4'-diacetoxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{18}H_{16}O_{10}N_2S = [CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)(NO_2)]_2SO_2$.

a) Präparat vom Schmelzpunkt 204—205°. *B.* Beim Erwärmen von x.x-Dinitro-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon vom Schmelzpunkt 243° mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REVERDIN, ROETHLISBERGER, *Helv.* **3**, 489). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 204—205°.

b) Präparat vom Schmelzpunkt 200—201°. *B.* Durch Acetylierung des x.x-Dinitro-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfons vom Schmelzpunkt 209—210° (REVERDIN, ROETHLISBERGER, *Helv.* **3**, 490). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 200—201°.

4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylselenid $C_{14}H_{14}O_2Se$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 3 Mol o-Kresol mit 1 Mol Selenylchlorid $SeOCl_2$ in Chloroform (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3267). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzin). F: 98—99°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und in Natronlauge. — Zersetzt sich beim Kochen mit konz.

Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Selen und 4-Jod-o-kresol. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefgrüne Färbung.

Tris-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-selenoniumhydroxyd $C_{21}H_{22}O_4Se$ = $[HO \cdot C_6H_3(CH_3)]_3Se \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von 3 Mol o-Kresol mit 1 Mol Selenylchlorid $SeOCl_2$ in Chloroform (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3266). — Das Chlorid gibt beim Lösen in Alkalilauge und Fällen mit Kohlendioxyd oder Essigsäure Bis-[tris-(4-oxy-3-methyl-phenyl)-selenonium]-oxyd. — Chlorid $C_{21}H_{21}O_3Se \cdot Cl$. Krystallpulver (aus Alkohol-Äther). Zersetzt sich bei 231°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Gibt mit warmer konzentrierter Schwefelsäure eine grüne Färbung. — Nitrat $C_{21}H_{21}O_3Se \cdot NO_3$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 224°.

Bis-[tris-(4-oxy-3-methyl-phenyl)-selenonium]-oxyd $C_{42}H_{42}O_7Se_2$ = $[HO \cdot C_6H_3(CH_3)]_3Se \cdot O \cdot Se[C_6H_3(CH_3) \cdot OH]_3$. *B.* Beim Lösen von Tris-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-selenoniumchlorid in Alkalilauge und Fällen mit Kohlendioxyd oder verd. Essigsäure (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3266). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 236°.

Tris-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-selenoniumhydroxyd $C_{21}H_{19}O_4Br_3Se$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Bromid entsteht bei der Einw. von überschüssigem Brom auf Bis-[tris-(4-oxy-3-methyl-phenyl)-selenonium]-oxyd (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3267). — Beim Versetzen einer Lösung des Bromids in Alkalilauge mit Essigsäure entsteht nicht näher beschriebenes, amorphes Bis-[tris-(5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl)-selenonium]-oxyd, das beim Behandeln mit Chlorwasser 4-Chlor-6-brom-o-kresol liefert. — Bromid $C_{21}H_{18}O_3Br_3Se \cdot Br$. Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 253° unter Dunkelfärbung.

4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenyltellurid $C_{14}H_{14}O_2Te$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Tris-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-telluroniumchlorid oder des beim Erhitzen von m-Kresol und Tellurtetrachlorid auf dem Wasserbad erhaltenen Reaktionsprodukts mit Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, 2216, 2219). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 143—144°. Schwer löslich in heißem Wasser mit schwach saurer Reaktion, leicht in Chloroform, Benzol, Alkohol und Aceton, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. — Gibt mit Eisen(III)-chlorid in verd. Alkohol eine weinrote Färbung. Beim Versetzen einer alkal. Lösung mit Mineralsäuren entsteht eine purpurrote Färbung, die rasch wieder verschwindet.

4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenyltellurdichlorid $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te$ = $[HO \cdot C_6H_3(CH_3)]_2TeCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von m-Kresol mit dem durch Auflösen von Tellur in Salpetersäure (D: 1,42) und wiederholtes Abdampfen mit konz. Salzsäure erhaltenen „basischen Tellurchlorid" auf 120—130° (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, 2218). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester, schwer löslich in Aceton, leicht in heißem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Alkohol oder beim Lösen in heißer Sodalösung und folgenden Ansäuern mit Salzsäure Tris-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-telluroniumchlorid.

Tris-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-telluroniumhydroxyd $C_{21}H_{22}O_4Te$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht aus 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenyltellurdichlorid beim Kochen mit Alkohol oder beim Lösen in heißer Sodalösung und folgenden Ansäuern mit Salzsäure (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, 2218). — Das Chlorid liefert bei der Reduktion mit Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenyltellurid (M., B., *Soc.* **1929**, 2216, 2219). — Chlorid $C_{21}H_{21}O_3Te \cdot Cl + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 184—185°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in heißem Wasser mit saurer Reaktion, sehr schwer in Äther, Aceton und Chloroform, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Petroläther. — Natriumsalz $(NaO \cdot C_7H_6)_3Te \cdot OH$. Krystalle. F: 137—138°. Schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion.

4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyltellurdichlorid $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te$, s. nebenstehende Formel.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form und 4-Oxy-3-methyl-phenyltellurtrichlorid (Syst. Nr. 1591a) beim Erhitzen von o-Kresol mit dem durch Auflösen von Tellur in Salpetersäure (D: 1,42) und wiederholtes Abdampfen mit konz. Salzsäure erhaltenen „basischen Tellurchlorid" auf 120—130° (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, **2217**). — Prismen (aus Chloroform). F: 197—198° (Zers.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Krystalle (aus Benzol). F: 177—178° (Zers.) (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, 2217). Schwer löslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff; in Benzol und Chloroform 10mal leichter löslich als die höherschmelzende Verbindung; löslich in Wasser mit saurer Reaktion. Wird aus der wäßr. Lösung durch Salzsäure unverändert gefällt.

Bis-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-ditellurid $C_{16}H_{18}O_2Te_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot Te\cdot Te\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. ist in Benzol kryoskopisch bestimmt. — *B.* Bei der Reduktion von 4-Methoxy-3-methyl-phenyltellurtrichlorid mit Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ in kaltem Wasser (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1086). — Nadeln mit bräunlich grünem Oberflächenglanz (aus Petroläther). F: 77—78°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Äther, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther. — Beim Versetzen der Lösung in Alkohol mit Wasser entsteht eine hellrote Emulsion, die beim Aufbewahren in eine dunkelgrüne Krystallmasse übergeht. Die alkoh. Lösung wird durch Wasserstoffperoxyd sofort entfärbt. Beim Leiten von Chlor in die Lösung in Chloroform entsteht 4-Methoxy-3-methyl-phenyltellurtrichlorid; reagiert analog mit Brom.

CH₃
HO· ·OH

4. ***2.6-Dioxy-toluol, 2-Methyl-resorcin*** $C_7H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 878). Krystalle (aus Toluol). Ziemlich leicht löslich in kaltem Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in heißem Petroläther und Schwefelkohlenstoff (HENRICH, HEROLD, *B.* **60**, 2054). — Liefert mit Isoamylnitrit und alkoh. Kalilauge unter Eiskühlung 3-Oxy-toluchinon-oxim-(4) (Syst. Nr. 774).

CH₃
·OH
OH

5. ***3.4-Dioxy-toluol, 4-Methyl-brenzcatechin, Homobrenzcatechin*** $C_7H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 878; E I 431). Für die von Homobrenzcatechin abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht. — *B.* Durch Hydrierung von Protocatechualdehyd bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig (ROSENMUND, BOEHM, *Ar.* **1926**, 459). Bei der Einw. von 4-Methyl-benzochinon-(1.2) auf Glycin in Gegenwart von Luft (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1380). — Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösungen in Äther und Chloroform: GOLDSCHMIDT, GRAEF, *B.* **61**, 1861. — Liefert bei der Einw. von Anilin und Silberoxyd in Eisessig x-Dianilino-4-methyl-benzochinon-(1.2)-monoanil (Syst. Nr. 1874); dieses entsteht auch bei der Einw. von Anilin auf Homobrenzcatechin in Gegenwart von Luft und Mehlwürmer-Tyrosinase oder in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd und Meerrettich-Peroxydase bei p_H 6,5—7,0 (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1377, 1378). — Ruft auf der Haut leichte Entzündungen hervor (MAJIMA, *B.* **55**, 212).

Funktionelle Derivate des Homobrenzcatechins.

CH₃
·O·CH₃
OH

4-Oxy-3-methoxy-toluol, Homobrenzcatechin-3-methyläther, Homoguajacol, Kreosol $C_8H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 878; E I 432). Für die von Kreosol abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht. — *B.* Aus Vanillin bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig (ROSENMUND, JORDAN, *B.* **58**, 162) oder bei der elektrolytischen Reduktion in verd. Schwefelsäure an Zink-Kathoden (SHIMA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **12**, 79; *C.* **1929** I, 2978). Zur Gewinnung aus Nadel- und Laubholzteer vgl. HOLMBERG, PYK, *Svensk kem. Tidskr.* **38**, 215; *C.* **1926** II, 2052. — Kp: 217—219° (H., P.), 219—221° (SH.). D_4^{20}: 1,098 (H., P.). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2003.

Gibt bei der Chlorierung in Eisessig bei 20—25° im Dunkeln oder im schwachen Tageslicht 2.5.6-Trichlor-4-oxy-3-methoxy-toluol (QVIST, *B.* **60**, 1848). Gibt mit Brom in Eisessig je nach den Mengenverhältnissen x-Dibrom-kreosol (S. 868) oder 2.5.6-Tribrom-kreosol (S. 868) (HOLMBERG, PYK, *Svensk kem. Tidskr.* **38**, 216, 220; *C.* **1926** II, 2052). Bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf Kreosol in verd. Methanol oder Alkohol erhält man eine neutral reagierende, stickstofffreie Verbindung (Blättchen oder Nadeln; F: 130—131°) (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 662). Kreosol gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) in Äther unter Kühlung 5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol; geringe Mengen dieser Verbindung entstehen auch beim Leiten von Stickoxyden in eine natronalkalische Lösung von Kreosol (O.). — Reduktion von Methylenblau durch Kreosol in Gegenwart von Pilzoxydasen: LUTZ, *C. r.* **189**, 63. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,33) in wäßr. Lösung eine orangerote bis rote Färbung (HUERRE, *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 181; *C.* **1922** III, 505), mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 374; *C.* **1927** II, 143). Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung von alkal. Lösungen des entstandenen Farbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* **48**, 812.

3-Oxy-4-methoxy-toluol, Homobrenzcatechin-4-methyläther, Isokreosol $C_8H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 879). Für die von Isokreosol abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht. — Zur Bildung aus diazotiertem 4-Methoxy-3-amino-toluol (LIMPACH, *B.* **22** [1889], 350; DE VRIES, *R.* **28** [1909], 289) vgl. GRAESSER-THOMAS, GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1972. — Tafeln. F: 35—36°; Kp: 217—218° (GR.-TH., GU., R.). — Läßt man Natriumnitrit und Salzsäure auf 3-Oxy-4-methoxy-toluol in Äther einwirken und unterbricht die Reaktion nach 6 Stdn., so entstehen geringe Mengen 6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-toluol und andere Produkte (GR.-TH., GU., R.; GU., R., *Soc.* **1926**, 1978; vgl. a. OXFORD, *Soc.* **1927**, 1969); bei längerer Reaktionsdauer entsteht 2.6-Dinitro-3-oxy-4-methoxy-toluol (GR.-TH., GU., R.). — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine grüne, rasch in Blaugrün übergehende Färbung (GR.-TH., GU., R.).

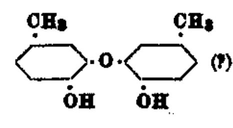
3.4-Dimethoxy-toluol, Homobrenzcatechindimethyläther, 4-Methylveratrol, Homoveratrol $C_9H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 879; E I 432). Für die von Homoveratrol abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht. — Zur Bildung aus Kreosol und Dimethylsulfat in wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (LUFF, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **97** [1910], 1134) vgl. FARGHER, PERKIN, *Soc.* **119**, 1730. — F: 22°; Kp: 218—220° (HEAP, JONES, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2021). — Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,40) oder mit konz. Salpetersäure in Eisessig 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 659; vgl. COUSIN, *A. ch.* [7] **13** [1898], 544); mit Salpetersäure (D: 1,47) unterhalb 5° entsteht 5.6-Dinitro-3.4-dimethoxy-toluol (O.). Bei der Kondensation mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff entsteht außer 4.5-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon (HARDING, WEIZMANN, *Soc.* **97** [1910], 1127) auch 5-Oxy-4-methoxy-2-methyl-acetophenon (F., P.).

3-Methoxy-4-äthoxy-toluol, Homobrenzcatechin-3-methyläther-4-äthyläther, Kreosoläthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)^1C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(O\cdot C_2H_5)^4$ (H 879). *B.* Beim Erwärmen von Kreosol mit Diäthylsulfat und 33%iger Natronlauge (v. BRUCHHAUSEN, SAWAY, *Ar.* **1925**, 603). — Kp_{11}: 108—110°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei 50° 4-Methoxy-5-äthoxy-2-methyl-acetophenon.

4-Oxy-3-p-kresoxy-toluol, Homobrenzcatechin-3-p-tolyläther, 6-Oxy-3.4'-dimethyl-diphenyläther $C_{14}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von p-Kresol und 3-Chlor-4-oxy-toluol mit Kupferpulver und Kaliumhydroxyd auf 170° bis 190° (PUMMERER, MELAMED, PUTTFARCKEN, *B.* **55**, 3130). — Erstarrt bei monatelangem Abkühlen auf —5° bis —10° teilweise in Form von asbestartigen Nadeln. F: 35—37°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, leicht in Natronlauge, schwer in heißem Wasser. Gibt mit konz. Schwefelsäure und alkoh. Eisenchlorid-Lösung keine Färbung, mit Kaliumferricyanid entsteht eine Trübung.

3-Methoxy-4-benzyloxy-toluol, Kreosol-benzyläther $C_{15}H_{16}O_2 = (CH_3)^1C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)^4$. *B.* Beim Kochen von Kreosol mit Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (OBERLIN, *Ar.* **1927**, 282). — Nadeln (aus Alkohol). F: 45—46° (unkorr.). — Liefert mit konz. Salpetersäure in Eisessig 6-Nitro-3-methoxy-4-benzyloxy-toluol.

6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyläther(?) $C_{14}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel (E I 432). Die von FICHTER, ACKERMANN (*Helv.* **2** [1919], 598) so formulierte Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_2$ oder $C_{14}H_{12}O_2$; ihre Konstitution ist unbekannt (s. S. 375) (PUMMERER, MELAMED, PUTTFARCKEN, *B.* **55**, 3121; PUMMERER, PUTTFARCKEN, SCHOPFLOCHER, *B.* **58**, 1815).



4-Methoxy-3-acetoxy-toluol, Homobrenzcatechin-4-methyläther-3-acetat, Isokreosolacetat $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3)^1C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)^3(O\cdot CH_3)^4$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-4-methoxy-toluol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (GRAESSER-THOMAS, GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1973). — Nadeln (aus Petroläther oder verd. Essigsäure), Prismen (aus verd. Alkohol). F: 56—57° (GR.-TH., G., R.). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,42) unterhalb 5° 5-Nitro-4-oxy-3-acetoxy-toluol und geringere Mengen 5-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-toluol(?) (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1978). Nitrierung in äther. Lösung: G., R.

3-Methoxy-4-acetoxy-toluol, Homobrenzcatechin-3-methyläther-4-acetat, Kreosolacetat $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3)^1C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(O\cdot CO\cdot CH_3)^4$ (H 880). *B.* Aus Kreosol und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 655). — Kp_{747}: 248—250° (unkorr.) (OBERLIN). — Liefert mit salpetrigsäurefreier Salpetersäure

(D: 1,42) in Acetanhydrid bei —10° 6-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol und geringe Mengen 2.6-Dinitro-3.4-dioxy-toluol (GRAESSER-THOMAS, GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1975). Gibt beim Eintragen in rauchende Salpetersäure (D: 1,52) bei 5—20° 2.6-Dinitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol (OBERLIN; vgl. E. MERCK, D.R.P. 415315; *C.* **1925** II, 1803; *Frdl.* **15**, 1693). Bei der Umsetzung von 3-Methoxy-4-acetoxy-toluol mit Acetylchlorid und Silbernitrat in kaltem Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung und nachfolgenden Verseifung mit 2 n-Natronlauge erhält man 6-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol und geringere Mengen 6(?)-Chlor-4-oxy-3-methoxy-toluol und 2-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1966).

6.6'-Diacetoxy-3.3'-dimethyl-diphenyläther $C_{18}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 432). Vgl. das Diacetat $C_{18}H_{18}O_4$ oder $C_{18}H_{18}O_4$, S. 375.

Substitutionsprodukte des Homobrenzcatechins.

6-Chlor-4-oxy-3-methoxy-toluol (?), 6-Chlor-kreosol (?) $C_8H_9O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten durch Einw. von Acetylchlorid und Silbernitrat auf 3-Methoxy-4-acetoxy-toluol in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung und Verseifung des Reaktionsprodukts mit 2 n-Natronlauge (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1966). — Schwach nach Guajacol riechende Blättchen (aus Wasser). F: 71°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

6-Chlor-3.4-dimethoxy-toluol (?), 6-Chlor-homoveratrol (?) $C_9H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf 6-Chlor-4-oxy-3-methoxy-toluol (?) bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Xylol (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1966). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 37—38°. — Liefert mit konz. Salpetersäure in Acetanhydrid bei 0° geringe Mengen einer bei 89° schmelzenden Verbindung (Prismen aus Petroläther). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in konz. Salpetersäure mit roter Farbe.

6-Chlor-3-methoxy-4-acetoxy-toluol (?), 6-Chlor-kreosol-acetat (?) $C_{10}H_{11}O_3Cl = (CH_3)^1C_6H_2Cl(O \cdot CH_3)^3(O \cdot CO \cdot CH_3)^4$. Tafeln (aus Petroläther). F: 61° (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1966). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in heißem Wasser.

ω.ω-Dichlor-3-methoxy-4-acetoxy-toluol, 3-Methoxy-4-acetoxy-benzylidenchlorid $C_{10}H_{10}O_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Vanillinacetat (HOLMBERG, PYK, *Svensk. kem. Tidskr.* **38**, 216; *C.* **1926** II, 2052). — Krystalle. F: 37—39°. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und alkoh. Salzsäure Kreosol.

2.5.6-Trichlor-3.4-dioxy-toluol, 2.5.6-Trichlor-homobrenzcatechin $C_7H_5O_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel (H 881). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,45) oder Stickstofftetroxyd unter Kühlung eine Verbindung $C_7H_7O_8N_2Cl_3$ (s. u.) (ZINCKE, *A.* **435**, 152, 160, 166).

Verbindung $C_7H_7O_8N_2Cl_3 = O_2N \cdot CHCl \cdot CCl(NO_2) \cdot CCl{:}C(CH_3) \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$ (?). *B.* s. o. — Krystalle (aus Chloroform, Benzol oder verd. Salpetersäure). F: 126—127° (ZINCKE, *A.* **435**, 166). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, heißem Chloroform und heißem Benzol. — Zersetzt sich beim Schmelzen, beim Kochen mit Wasser oder Eisessig sowie beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Bildung einer Verbindung $C_{12}H_8O_2Cl_2$ vom Schmelzpunkt 182° (Syst. Nr. 1054; vgl. H **10**, 30). Löst sich in Sodalösung und Natronlauge unter Zersetzung; dabei entstehen wechselnde Mengen salpetrige Säure, Oxalsäure und Kohlendioxyd.

2.5.6-Trichlor-4-oxy-3-methoxy-toluol, 2.5.6-Trichlor-kreosol $C_8H_7O_2Cl_3 = (CH_3)^1C_6Cl_3(O \cdot CH_3)^3(OH)^4$. *B.* Beim Leiten eines kräftigen Chlorstroms in eine Mischung von Kreosol und Eisessig bei 20—25° im Dunkeln oder im schwachen Tageslicht (QVIST, *B.* **60**, 1848). — Krystalle (aus Benzin). F: 130—131°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Benzin. — Spaltet beim Kochen mit überschüssiger Alkalilauge keinen Chlorwasserstoff ab. Die Lösung in Eisessig gibt beim Einleiten von Chlor im Dunkeln bei 100° oder im Sonnenlicht bei Zimmertemperatur 2.5.6.x.x-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(x)-dion-(3.4) (Syst. Nr. 668). — Läßt sich in Alkohol unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator alkalimetrisch bestimmen.

ω-Brom-3.4-dimethoxy-toluol, 3.4-Dimethoxy-benzylbromid, Veratrylbromid $C_9H_{11}O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 3.4-Dimethoxy-benzylalkohol in Benzol mit Bromwasserstoff bei 10° (HAWORTH, PERKIN, RANKIN, *Soc.* **127**, 1445; FREUDENBERG, CARRARA, COHN, *A.* **446**, 94; CA., Co., *G.* **56**, 144). — Krystalle (aus Ligroin). F: 59°; Kp_1: 120—125° (F., CA., Co.). Reizt die Schleimhäute nur sehr wenig (H., P.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (H., P.). — Wird durch Feuchtigkeit rasch hydrolysiert (H., P.). Liefert bei der Kondensation mit dem Natriumsalz des Phloracetophenon-2.4-dimethyläthers in siedendem Aceton Phloracetophenon-

2.4-dimethyläther-6-veratryläther(?) und 3-Oxy-4.6-dimethoxy-3-methyl-2-[3.4-dimethoxyphenyl]-cumaran (Syst. Nr. 2452) (F., CA., Co.; CA., Co.).

x-Dibrom-4-oxy-3-methoxy-toluol, x-Dibrom-kreosol $C_8H_8O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Kreosol und 2 Mol Brom in Essigsäure (HOLMBERG, PYK, *Svensk kem. Tidskr.* **38**, 220; *C.* **1926** II, 2052). — Prismen (aus Alkohol). F: 99—100°. — Liefert mit Brom in Eisessig 2.5.6-Tribrom-kreosol und eine damit isomere Verbindung $C_8H_7O_2Br_3$ (F: 167—169°; löst sich teilweise in heißer Natronlauge mit brauner Farbe).

2.5.6-Tribrom-4-oxy-3-methoxy-toluol, 2.5.6-Tribrom-kreosol $C_8H_7O_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von überschüssigem Brom auf Kreosol oder x-Dibrom-kreosol in Eisessig (HOLMBERG, PYK, *Svensk kem. Tidskr.* **38**, 216, 221; *C.* **1926** II, 2052). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 156—157°.

CH₃ / Br, Br / Br, O·CH₃ / OH

2.5.6-Tribrom-3.4-dimethoxy-toluol, 2.5.6-Tribrom-homoveratrol $C_9H_9O_2Br_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5.6-Tribrom-kreosol beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge (HOLMBERG, PYK, *Svensk kem. Tidskr.* **38**, 218; *C.* **1926** II, 2052). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91—92°.

2.5.6-Tribrom-3-methoxy-4-acetoxy-toluol, 2.5.6-Tribrom-kreosol-acetat $C_{10}H_9O_3Br_3 = (CH_3)^1C_6Br_3(O \cdot CH_3)^3(O \cdot CO \cdot CH_3)^4$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5.6-Tribrom-kreosol mit Essigsäureanhydrid (HOLMBERG, PYK, *Svensk kem. Tidskr.* **38**, 219; *C.* **1926** II, 2052). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 88—89°.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
CH₃; ·NO₂; ·O·CH₃; OH	CH₃; ·NO₂; ·OH; O·CH₃	CH₃; O₂N·; ·OH; OH	CH₃; O₂N·; ·O·CH₃; OH	CH₃; O₂N·; ·O·CH₃; OH	CH₃; O₂N·; ·OH; O·CH₃

2-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol, 2-Nitro-kreosol $C_8H_9O_4N$, Formel I. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen des durch Einw. von Acetylchlorid und Silbernitrat auf 3-Methoxy-4-acetoxy-toluol in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung erhaltenen Reaktionsprodukts mit 2n-Natronlauge (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1966, 1967). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbes, bei —15° nicht erstarrendes Öl. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig unter Kühlung 2.5-Dinitro-4-oxy-3-methoxy-toluol.

2-Nitro-3-oxy-4-methoxy-toluol, 2-Nitro-isokreosol $C_8H_9O_4N$, Formel II. *B.* Entsteht wahrscheinlich neben anderen Produkten bei der Einw. von schwefliger Säure auf diazotiertes 2-Nitro-6-amino-3.4-dimethoxy-toluol in Gegenwart von Kupferpulver, Oxydation der entstandenen Sulfinsäure mit Permanganat und Behandeln der so erhaltenen Sulfonsäure mit überhitztem Wasserdampf in Gegenwart von Schwefelsäure (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1980). — Nadeln (aus Petroläther). F: 62°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Löst sich in verd. Natronlauge mit roter Farbe. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine grüne Färbung.

2-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol, 2-Nitro-homoveratrol $C_9H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf 2-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1968). Neben geringen Mengen 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol beim Erwärmen von diazotiertem 2-Nitro-6-amino-3.4-dimethoxy-toluol mit Kupferpulver in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure auf 50° (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 666; E. MERCK, D. R. P. 415315; *C.* **1925** II, 1803; *Frdl.* **15**, 1693; vgl. OXFORD, *Soc.* **1927**, 1965). — Krystalle. F: 6—7,5° (OXFORD). Mit Wasserdampf flüchtig (OBERLIN; OXFORD). Liefert beim Kochen mit Permanganat-Lösung 2-Nitro-veratrumsäure (OBERLIN). Gibt mit 1,5 Mol Brom in Eisessig bei Zimmertemperatur 6-Brom-2-nitro-3.4-dimethoxy-toluol (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1970). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,40) unter Kühlung 2.6-Dinitro-3.4-dimethoxy-toluol (OBERLIN; OXFORD); bei der Einw. von rauchender Salpetersäure erfolgt teilweise Oxydation (OBERLIN). Wird beim Kochen mit Kalilauge nicht verändert (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1965).

2-Nitro-3-methoxy-4-[4-nitro-benzyloxy]-toluol $C_{15}H_{14}O_6N_2 = (CH_3)^1C_6H_2(NO_2)^2(O \cdot CH_3)^3(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)^4$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol mit 4-Nitro-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1967). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114—114,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

5-Nitro-3.4-dioxy-toluol, 5-Nitro-homobrenzcatechin $C_7H_7O_4N$, Formel III (H 881). *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-4-oxy-3-acetoxy-toluol mit 2n-alkoh. Kalilauge (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1978). — Goldgelbe Blättchen (aus Wasser) oder Nadeln (aus Petroläther). F: 82—83°.

5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol, 5-Nitro-kreosol $C_8H_9O_4N$, Formel IV auf S. 868. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf Kreosol in Äther unter Kühlung (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 662). In geringer Menge beim Leiten von Stickoxyden in eine Lösung von Kreosol in Natronlauge (O.). Neben überwiegenden Mengen 5-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol bei der Einw. von überhitztem Wasserdampf auf das Kaliumsalz der 5-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol-sulfonsäure-(6) in Schwefelsäure (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1978). — Zinnoberrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80° (G., R.), 81—82° (unkorr.) (O.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser (O.). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (O.). Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung rotgelb, die alkoholische olivbraun (O.).

5-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol, 5-Nitro-homoveratrol $C_9H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$ (H 881). *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol in warmer 15%iger Natronlauge (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 662). Neben geringeren Mengen 5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol bei der Einw. von überhitztem Wasserdampf auf das Kaliumsalz der 5-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol-sulfonsäure-(6) in Schwefelsäure (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1977). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 58° bis 59° (O.), 59° (G., R.). — Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,40) 5.6-Dinitro-3.4-dimethoxy-toluol (O.).

5-Nitro-4-oxy-3-acetoxy-toluol, 5-Nitro-homobrenzcatechin-3-acetat, 6-Nitro-2-acetoxy-p-kresol $C_9H_9O_5N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CO \cdot CH_3)(OH)$. *B.* Neben geringeren Mengen 5-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-toluol(?) bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 4-Methoxy-3-acetoxy-toluol unterhalb 5° (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1978). — Gelbe Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 104—105°. Löst sich in verd. Alkalilauge mit hellroter Farbe. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine rotbraune Färbung.

5-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-toluol, 5-Nitro-isokreosol-acetat $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CO \cdot CH_3)(O \cdot CH_3)$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 60—61° (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1978). Unlöslich in kalter, löslich in heißer Alkalilauge mit orangeroter Farbe.

5-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol, 5-Nitro-kreosol-acetat $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 663). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 89—90° (unkorr.). — Bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird die Acetylgruppe abgespalten. Liefert mit Salpetersäure (D: 1,52) unterhalb 20° 5.6-Dinitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol und andere Produkte.

6-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol, 6-Nitro-kreosol $C_8H_9O_4N$, Formel V auf S. 868 (E I 433). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen des durch Einw. von Acetylchlorid und Silbernitrat auf 3-Methoxy-4-acetoxy-toluol in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung erhaltenen Reaktionsprodukts mit 2n-Natronlauge (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1966). — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit leuchtend roter Farbe (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 650).

6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-toluol, 6-Nitro-isokreosol $C_8H_9O_4N$, Formel VI auf S. 868. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von salpetriger Säure auf 3-Oxy-4-methoxy-toluol in Äther (GRAESSER-THOMAS, GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1973; GU., R., *Soc.* **1926**, 1978; vgl. OXFORD, *Soc.* **1927**, 1969). Bei mehrstündigem Kochen von 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol mit Kalilauge (O.; HEAP, JONES, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2022). — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 166—167° (GU., R.), 168—170° (O.; H., J., R.). Mit Wasserdampf flüchtig (O.; GU., R.). Leicht löslich in Alkohol und Äthylacetat, ziemlich leicht in kaltem Chloroform, sehr schwer in kaltem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (O.). Löst sich in Alkalilaugen mit roter Farbe (GU., R.); die Lösung in Sodalösung ist gelborange (O.). Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (O.). — Natriumsalz. Gelb (O.).

6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol, 6-Nitro-homoveratrol $C_9H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$ (H 881; E I 433). *B.* Durch Methylierung von 6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-toluol mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in siedendem Xylol (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1970; HEAP, JONES, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2022) oder von 6-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol mit Methyljodid (O.). Neben überwiegenden Mengen 5-Nitro-2.4-dimethoxy-toluol beim Erhitzen von 2.5-Dinitro-4-methoxy-toluol mit Natriummethylat-Lösung (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 585, 586). Entsteht auch bei mehrstündigem Erhitzen von 5-Chlor-2-nitro-4-methoxy-toluol mit Natriummethylat-Lösung auf 115—120° (D., K.). Beim Kochen von 2-Phenyl-4-[6-nitro-3.4-dimethoxy-benzyliden]-oxazolon-(5) mit 10%iger Natronlauge (E. MERCK, D.R.P. 425739; *C.* **1926** II, 942; *Frdl.* 15, 1695).

H 881, Zeile 23 v. u. statt „33%iger Kalilauge" lies „sehr verdünnter Kalilauge".

Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 117—119° (HEAP, JONES, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2022), 119—120° (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 585). Mit Wasserdampf schwer flüchtig (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1969). Thermische Analyse des binären Systems mit 5-Nitro-2.4-dimethoxy-toluol s. unten.

Liefert mit Salpetersäure (D: 1,47) unterhalb 5° (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 660) oder besser mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei 0° (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1969) 5.6-Dinitro-3.4-dimethoxy-toluol. Gibt bei mehrstündigem Kochen mit Kalilauge 6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-toluol (OXFORD; HEAP, JONES, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2022). Beim Erwärmen von 6-Nitro-homoveratrol mit Diäthyloxalat in Gegenwart von Kaliumäthylat-Lösung in Benzol + Äther auf 35—40° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure entsteht 6-Nitro-3.4-dimethoxy-phenylbrenztraubensäure (OXFORD, RAPER, *Soc.* **1927**, 418). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit leuchtend roter Farbe (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 650).

Verbindung mit 1 Mol 5-Nitro-2.4-dimethoxy-toluol. Durch thermische Analyse nachgewiesen. E: 78,8° (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 586). Bildet Eutektika mit 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol (E: 77,6°; 51,5% 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol) und mit 5-Nitro-2.4-dimethoxy-toluol (E: 77,2°; 47,3% 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol).

6-Nitro-3-methoxy-4-benzyloxy-toluol, 6-Nitro-kreosol-benzyläther $C_{15}H_{15}O_4N = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Kreosol-benzyläther mit konz. Salpetersäure in Eisessig (OBERLIN, *Ar.* **1927**, 282). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118° (unkorr.).

6-Nitro-3-methoxy-4-[4-nitro-benzyloxy]-toluol $C_{15}H_{14}O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol mit 4-Nitro-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1967). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 202—203°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

6-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-toluol, 6-Nitro-isokreosol-acetat $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CO\cdot CH_3)(O\cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-toluol mit überschüssigem Acetanhydrid (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1970). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 98—98,5° (O.), 100—101° (HEAP, JONES, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2022). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° 5.6-Dinitro-4-methoxy-3-acetoxy-toluol (O.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Färbung (O.).

6-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol, 6-Nitro-kreosol-acetat $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)$ (E I 433). Darstellung durch Nitrierung von 3-Methoxy-4-acetoxy-toluol: GRAESSER-THOMAS, GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1974. — Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137° (GR.-TH., GU., R.). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 10° 2.6-Dinitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 656; GR.-TH., GU., R.). Färbt sich am Tageslicht rötlichgelb (O.). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit leuchtend roter Farbe (O.).

I.	II.	III.	IV.	V.
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
Br· ·NO_2	·NO_2	O_2N· ·NO_2	O_2N· ·NO_2	O_2N· ·NO_2
·O·CH_3	O_2N· ·O·CH_3	·OH	·O·CH_3	·OH
O·CH_3	OH	OH	OH	O·CH_3

6-Brom-2-nitro-3.4-dimethoxy-toluol, 6-Brom-2-nitro-homoveratrol $C_9H_{10}O_4NBr$, Formel I. *B.* Bei der Einw. von 1,5 Mol Brom auf 2-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol in Eisessig bei Zimmertemperatur (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1970). Aus 2-Nitro-6-amino-3.4-dimethoxy-toluol nach SANDMEYER (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1979). — Braungelbe Krystalle (aus Essigester), Tafeln (aus Methanol). F: 102° (G., R.), 102—103° (O.). Ziemlich leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Methanol, Alkohol und Petroläther, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln (O.).

2.5-Dinitro-4-oxy-3-methoxy-toluol, 2.5-Dinitro-kreosol $C_8H_8O_6N_2$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 2-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol in Eisessig unter Kühlung (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1967). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Petroläther). F: 86—87°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. Löst sich in Sodalösung mit roter Farbe. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

2.5-Dinitro-3.4-dimethoxy-toluol, 2.5-Dinitro-homoveratrol $C_9H_{10}O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.5-Dinitro-4-oxy-3-methoxy-toluol mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Xylol (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1968). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 36°. Kp_{15}: 190°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe.

2.5-Dinitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol, 2.5-Dinitro-kreosol-acetat $C_{10}H_{10}O_7N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von 2.5-Dinitro-4-oxy-3-methoxy-toluol mit Acetanhydrid (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1968). — Krystalle (aus Petroläther). F: 53° bis 54°. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2.6-Dinitro-3.4-dioxy-toluol, 2.6-Dinitro-homobrenzcatechin $C_7H_6O_6N_2$, Formel III auf S. 870. *B.* Neben überwiegenden Mengen 6-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol bei der Einw. von salpetrigsäurefreier Salpetersäure (D: 1,42) auf 3-Methoxy-4-acetoxy-toluol in Acetanhydrid bei —10° (GRAESSER-THOMAS, GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1975). — Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 172° (Zers.). Löslich in Wasser. Löst sich in wäßr. Alkalilaugen mit tiefroter Farbe. Gibt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

2.6-Dinitro-4-oxy-3-methoxy-toluol, 2.6-Dinitro-kreosol $C_8H_8O_6N_2$, Formel IV auf S. 870. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dinitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol mit 5—10%iger Natronlauge, zweckmäßig im Wasserstoff-Strom (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 658; GRAESSER-THOMAS, GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1975) oder besser mit wäßrig-alkoholischer Sodalösung (GR.-TH., GU., R.). Entsteht in fast quantitativer Ausbeute beim Behandeln von 2.6-Dinitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol mit „aktiviertem Kaliumäthylat" (vgl. bei Natriummethylat, H 1, 280) oder mit kalter konz. Schwefelsäure (O., *Ar.* **1925**, 658). — Blaßgelbe Krystalle (aus Benzol oder Benzol + Petroläther). F: 107—108° (unkorr.) (O.), 108° (GR.-TH., GU., R.). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther (O.). — Gibt mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure (D: 1,84) anfangs unter Kühlung, später bei 20° 2.5.6-Trinitro-4-oxy-3-methoxy-toluol (O.). Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine rotbraune, in alkoh. Lösung eine dunkelrotbraune Färbung (O.). — Chinolinsalz. Schokoladebraune Nadeln (aus Eisessig). F: 110° (Zers.) (GR.-TH., GU., R.).

2.6-Dinitro-3-oxy-4-methoxy-toluol, 2.6-Dinitro-isokreosol $C_8H_8O_6N_2$, Formel V auf S. 870. *B.* Bei längerer Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure auf eine äther. Lösung von 3-Oxy-4-methoxy-toluol (GRAESSER-THOMAS, GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1973). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser oder Benzol + Petroläther). F: 152—153° (Zers.) (GR.-TH., GU., R.). — Leicht löslich in kaltem Acetanhydrid ohne Veränderung, beim Kochen der Lösung erhält man 2.6-Dinitro-4-methoxy-3-acetoxy-toluol (GR.-TH., GU., R.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumsulfid in siedender 20%iger Natronlauge 2-Nitro-6-amino-3-oxy-4-methoxy-toluol (GU., R., *Soc.* **1926**, 1979). Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine rotbraune Färbung; die Lösung in Schwefelsäure ist orange (GR.-TH., GU., R.). — Hydroxylaminsalz $C_8H_8O_6N_2 + NH_2 \cdot OH$. Hellorangefarbene Nadeln (aus Wasser oder Essigester). Erweicht bei 166° und schmilzt bei 208° (GR.-TH., GU., R.). Gibt beim Trocknen bei 100° Hydroxylamin ab. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (GR.-TH., GU., R.). Gibt rote Lösungen.

2.6-Dinitro-3.4-dimethoxy-toluol, 2.6-Dinitro-homoveratrol $C_9H_{10}O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,40) auf 2-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol unter Kühlung (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 667; OXFORD, *Soc.* **1927**, 1969). Durch Methylierung von 2.6-Dinitro-3.4-dioxy-toluol mit Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung (GRAESSER-THOMAS, GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1975), von 2.6-Dinitro-4-oxy-3-methoxy-toluol mit Dimethylsulfat in warmer Natronlauge (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 659) oder mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Xylol (GR.-TH., GU., R.) oder von 2.6-Dinitro-3-oxy-4-methoxy-toluol mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat bei 125° (GR.-TH., GU., R.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 90—91° (unkorr.) (OB.), 92° (GR.-TH., GU., R.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in heißer Alkalilauge (OB.). — Beim Sättigen der Lösung in wäßrig-alkoholischem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 665; vgl. E. MERCK, D.R.P. 415315; *C.* **1925** II, 1803; *Frdl.* **15**, 1693) oder beim Kochen mit Natriumsulfid und Schwefel in verd. Alkohol (GU., R., *Soc.* **1926**, 1979). erhält man 2-Nitro-6-amino-3.4-dimethoxy-toluol und andere Produkte. Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Eisessig eine nicht näher beschriebene schwarzbraune krystalline Diaminoverbindung (OB., *Ar.* **1925**, 661).

2.6-Dinitro-4-methoxy-3-acetoxy-toluol, 2.6-Dinitro-isokreosol-acetat $C_{10}H_{10}O_7N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)(O \cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dinitro-3-oxy-4-methoxy-toluol mit Acetanhydrid (GRAESSER-THOMAS, GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1974). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. — Wird beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge auf dem Wasserbad hydrolysiert.

2.6-Dinitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol, 2.6-Dinitro-kreosol-acetat $C_{10}H_{10}O_7N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)$. *B.* Beim Eintragen von 3-Methoxy-4-acetoxy-toluol in Salpetersäure (D: 1,52) bei 5—20° (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 656; vgl. E. MERCK, D. R. P. 415315; *C.* **1925** II, 1803; *Frdl.* **15**, 1693). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf

6-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol unterhalb 10° (O.; GRAESSER-THOMAS, GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1975). — Grünliche Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 101° bis 102° (unkorr.) (O.), 103° (GR.-TH., GU., R.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (O.).

5.6-Dinitro-4-oxy-3-methoxy-toluol, 5.6-Dinitro-kreosol $C_8H_8O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Lösen von 5.6-Dinitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol in konz. Schwefelsäure (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 663). — Gelbe Plättchen (aus Benzol). F: 163—164° (unkorr.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Ist mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrichlorid dunkel braunrot. — Natriumsalz. Schwer löslich.

5.6-Dinitro-3-oxy-4-methoxy-toluol, 5.6-Dinitro-isokreosol $C_8H_8O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5.6-Dinitro-4-methoxy-3-acetoxy-toluol mit wäßrig-alkoholischer Sodalösung auf dem Wasserbad (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1971). — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 128—129°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Benzol, schwer in Petroläther und kaltem Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in Sodalösung mit orangeroter Farbe. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine braunrote Färbung. — Natriumsalz. Orangegelbe Krystalle.

5.6-Dinitro-3.4-dimethoxy-toluol, 5.6-Dinitro-homoveratrol $C_9H_{10}O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$ (E I 433). *B.* Beim Eintragen von 3.4-Dimethoxy-toluol (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 660) oder besser von 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol (OB.; OXFORD, *Soc.* **1927**, 1969) in Salpetersäure (D: 1,47) unterhalb 5°. Entsteht auch bei gelindem Erwärmen von 5-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol mit Salpetersäure (D: 1,40) (OB.). Durch Methylierung von 5.6-Dinitro-3-oxy-4-methoxy-toluol (OX., *Soc.* **1927**, 1971) oder von 5.6-Dinitro-4-oxy-3-methoxy-toluol (OB.) mit Dimethylsulfat in warmer verdünnter Natronlauge. — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120° (unkorr.) (OB.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (OB.).

5.6-Dinitro-4-methoxy-3-acetoxy-toluol, 5.6-Dinitro-isokreosol-acetat $C_{10}H_{10}O_7N_2 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)(O\cdot CH_3)$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 6-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-toluol bei 0° (OXFORD, *Soc.* **1927**, 1971). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 109—110°.

5.6-Dinitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol, 5.6-Dinitro-kreosol-acetat $C_{10}H_{10}O_7N_2 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_2(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 5-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol unterhalb 20° (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 663). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152° (unkorr.). Wird beim Lösen in konz. Schwefelsäure zu 5.6-Dinitro-4-oxy-3-methoxy-toluol hydrolysiert.

2.5.6-Trinitro-4-oxy-3-methoxy-toluol, 2.5.6-Trinitro-kreosol $C_8H_7O_8N_3$, Formel I. *B.* Bei der Einw. von Kaliumnitrat auf 2.6-Dinitro-4-oxy-3-methoxy-toluol in konz. Schwefelsäure anfangs unter Kühlung, später bei 20° (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 664). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). F: 83—84° (unkorr.). Ist mit Wasserdampf nur sehr schwer flüchtig. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, ziemlich leicht in heißem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine rotbraune, in alkoh. Lösung eine dunkelbraunrote Färbung. Gibt mit Alkaloidsalzen Fällungen.

2.5.6-Trinitro-3-oxy-4-methoxy-toluol, 2.5.6-Trinitro-isokreosol $C_8H_7O_8N_3$, Formel II (E I 433). Die von ROBINSON (*Soc.* **109**, 1090) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist als 3.5.6-Trinitro-2-oxy-4-methoxy-toluol (S. 861) erkannt worden (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 647).

2.5.6-Trinitro-3.4-dimethoxy-toluol, 2.5.6-Trinitro-homoveratrol $C_9H_9O_8N_3 = CH_3\cdot C_6(NO_2)_3(O\cdot CH_3)_2$ (E I 433). Die von ROBINSON (*Soc.* **109**, 1090) so formulierte Verbindung wird als 3.5.6-Trinitro-2.4-dimethoxy-toluol (S. 861) erkannt (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 647). — *B.* 2.5.6-Trinitro-3.4-dimethoxy-toluol entsteht beim Behandeln von 2.5.6-Trinitro-kreosol (s. o.) mit Dimethylsulfat in warmer Natronlauge oder bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Xylol (O., *Ar.* **1925**, 665). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 100—101° (unkorr.).

2.5.6-Trinitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol, Trinitro-kreosol-acetat $C_{10}H_9O_9N_3 = CH_3\cdot C_6(NO_2)_3(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5.6-Trinitro-4-oxy-3-methoxy-toluol mit Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure bis zum Sieden (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 665). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 109—110° (unkorr.) Schwer löslich in Alkohol. — Wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure hydrolysiert.

Derivate von Schwefel-, Selen- und Tellur-Analogen des Homobrenzcatechins.

4-Methoxy-3-mercapto-toluol, 6-Methoxy-3-methyl-thiophenol $C_8H_{10}OS$, s. nebenstehende Formel (H 881). *B.* Beim Kochen von 4-Methoxy-toluol-sulfochlorid-(3) mit Zinn und konz. Salzsäure (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2390; KRISHNA, *Soc.* **123**, 2788). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 38° (G., SM.), 40° (K.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (G., SM.). — Gibt mit Nickelsulfat-Lösung eine rötlichbraune Nickelverbindung (G., SM.). Die Natriumverbindung liefert bei der Umsetzung mit Natriumtrithionat oder Natriumtetrathionat 6.6'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2890), mit Di-p-tolyldisulfoxyd (Syst. Nr. 1521) in Alkohol p-Toluol-sulfinsäure und andere Produkte (SM., G., *Soc.* **125**, 181), mit Di-p-toluolsulfonyl-sulfid (Syst. Nr. 1521) in Alkohol 6.6'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid und die Natriumsalze der p-Toluolsulfinsäure und der p-Toluolthiosulfonsäure (F., SM.).

Methyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-sulfon, 4-Methoxy-3-methylsulfon-toluol $C_9H_{12}O_3S = (CH_3)^1\cdot C_6H_3(SO_2\cdot CH_3)^3(O\cdot CH_3)^4$ (E I 434). *B.* Beim Erwärmen von [6-Methoxy-3-methyl-phenylsulfon]-essigsäure mit Kalilauge (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2391). — F: 87°.

6'-Chlor-3'-nitro-6-oxy-3-methyl-diphenylsulfid $C_{13}H_{10}O_3NClS$, Formel I. *B.* Beim Aufbewahren von 6-Chlor-3-nitro-benzolsulfinsäure-(1) mit p-Kresol in konz. Schwefelsäure (KRISHNA, *Soc.* **123**, 2785). — Gelblichgraues Pulver (aus Aceton). F: 198°.

6-Oxy-3-methyl-diphenylsulfon, 4-Oxy-3-phenylsulfon-toluol, 2-Phenylsulfon-p-kresol $C_{13}H_{12}O_3S$, Formel II. *B.* Neben harzigen Produkten bei der Einw. von Benzoldampf auf 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) bei 140° (H. MEYER, *A.* **433**, 349). — Blättchen (aus Wasser). F: 195° (Zers.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

6-Oxy-3.4'-dimethyl-diphenylsulfon, 4-Oxy-3-p-tolylsulfon-toluol, 2-p-Tolylsulfon-p-kresol $C_{14}H_{14}O_3S$, Formel III. *B.* Bei der Einw. von Toluoldampf auf 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) bei 150° (H. MEYER, *A.* **433**, 350). — Plättchen (aus 90%igem Alkohol). F: 58°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Wasser und in Kalilauge.

6.4'-Dioxy-3-methyl-diphenylsulfon $C_{13}H_{12}O_4S$, Formel IV. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phenol mit p-Kresol und konz. Schwefelsäure auf 160—180° (ZEHENTER, GOSCH, *J. pr.* [2] **123**, 276). — Nadeln (aus Wasser). F: 175°. Fast unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser, löslich in Benzol, leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform und Äther. — Gibt mit Brom in Äther ein Tribromderivat $C_{13}H_9O_4SBr_3$ (Prismen aus Eisessig; F: 215°); bei der Einw. von Brom ohne Lösungsmittel wird gleichzeitig Schwefelsäure abgespalten. Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,1—1,26) auf 100° ein Nitroderivat $C_{13}H_{11}O_6NS$ (orangegelbe Prismen aus Eisessig; F: 181—182° [Zers.]). Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine Disulfonsäure $C_{13}H_{12}O_{10}S_3$ ($BaC_{13}H_8O_{10}S_3 + 7H_2O$, Prismen; gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine violette Färbung); daneben erfolgt Spaltung in Phenol-sulfonsäure-(4) und 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3); Einw. von Schwefelsäure bei höherer Temperatur führt zur ausschließlichen Bildung der beiden letztgenannten Säuren. — $NaC_{13}H_{11}O_4S + 2C_2H_6O$. Prismen (aus Alkohol). — $Na_2C_{13}H_{10}O_4S + C_2H_6O$. Krystallinischer Niederschlag (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion.

2.2'-Bis-[6-chlor-3-methyl-phenylmercapto]-4.4'-dimethyl-diphenyläther $C_{28}H_{24}OCl_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von konz. Salzsäure auf diazotiertes 6.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylsulfid anfangs bei Zimmertemperatur, später beim Erhitzen zum Sieden (BOGERT, SMIDTH, *Am. Soc.* **50**, 434). — Öl. Kp_{30}: 265°; färbt sich beim Aufbewahren dunkel. Unlöslich in starken Alkalilaugen. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung kein krystallinisches Sulfon. Zersetzt sich bei der Einw. von Salpetersäure unter Bildung undefinierter, in verd. Salpetersäure löslicher Produkte. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine charakteristische tiefblaue Färbung.

6.6'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon(?) $C_{16}H_{18}O_4S = [CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)]_2SO_2$. *B.* In geringer Menge neben 4-Methoxy-toluol-sulfochlorid-(3) bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf p-Kresol-methyläther (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2390). — F: 214°. Löslich in heißem Benzol.

[6-Methoxy-3-methyl-phenylsulfon]-aceton $C_{11}H_{14}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Chloraceton auf das Natriumsalz der 4-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(3) in Alkohol (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2390). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78°. — Wird durch siedende konz. Jodwasserstoffsäure wenig verändert.

6.4'-Diacetoxy-3-methyl-diphenylsulfon $C_{17}H_{16}O_6S = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6.4'-Dioxy-3-methyl-diphenylsulfon mit Acetanhydrid (ZEHENTER, GOSCH, *J. pr.* [2] **123**, 278). — Nadeln (aus Benzol). F: 161°.

4-Oxy-3-rhodan-toluol, 6-Oxy-3-methyl-phenylrhodanid, 2-Rhodan-p-kresol C_8H_7ONS, Formel I. *B.* Durch Einw. von Natriumrhodanid und Brom auf p-Kresol in mit Natriumbromid gesättigtem Methanol (KAUFMANN, *Ar.* **1929**, 211). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbes Öl. — Liefert beim längeren Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure die Verbindung der Formel II (Syst. Nr. 2742).

[6-Oxy-3-methyl-phenylsulfon]-essigsäure $C_9H_{10}O_5S = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [6-Methoxy-3-methyl-phenylsulfon]-essigsäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 120—130° (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2391). — Prismen (aus Wasser). F: 192° (Zers.). — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung.

[6-Methoxy-3-methyl-phenylmercapto]-essigsäure, S-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-thioglykolsäure $C_{10}H_{12}O_3S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methoxy-3-mercapto-toluol mit Chloressigsäure und Natronlauge auf 90° (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2390). — Prismen (aus Wasser). F: 79°. — Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf über 150° zersetzt.

[6-Methoxy-3-methyl-phenylsulfon]-essigsäure $C_{10}H_{12}O_5S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung der Natriumsalze der 4-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(3) und der Chloressigsäure auf dem Wasserbad (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2391). — Prismen (aus Wasser). F: 82°. — Liefert beim Erwärmen mit überschüssiger Alkalilauge 4-Methoxy-3-methylsulfon-toluol.

6.6'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid, 4.4'-Dimethoxy-di-m-tolyldisulfid $C_{16}H_{18}O_2S_2$, s. nebenstehende Formel (H 882; E I 435). *B.* Bei der Oxydation von 6-Methoxy-3-methyl-thiophenol mit Eisenchlorid (STEWART, *Soc.* **121**, 2558). Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von 6-Methoxy-3-methyl-thiophenol-natrium mit Natriumtrithionat oder Natriumtetrathionat in Wasser bei Zimmertemperatur oder mit Di-p-toluolsulfonylsulfid (Syst. Nr. 1521) in siedendem Alkohol (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2890). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 67° (ST.).

2.2'-Dioxy-4.4'-dimethyl-diphenylsulfon (?), β-m-Oxytolylsulfon $C_{14}H_{14}O_4S$, s. nebenstehende Formel (E I 438). Zur Konstitution vgl. ZEHENTER, BOHUNEK, NOWOTNY, *J. pr.* [2] **121**, 223. — Löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Methanol. — Gibt mit Brom in Äther ein Tetrabromderivat (s. u.) (Z., B., N., *J. pr.* [2] **121**, 233). Liefert mit kalter konzentrierter Schwefelsäure 2.2'-Dioxy-4.4'-dimethyl-diphenylsulfon-disulfonsäure-(x.x') (?); bei 100—120° entstehen m-Kresolmono- und -disulfonsäuren unbestimmter Konstitution. — $NaC_{14}H_{13}O_4S + C_{14}H_{14}O_4S + H_2O$. Mikroskopische Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 100° unter Bräunung und Sublimation von 2.2'-Dioxy-4.4'-dimethyl-diphenylsulfon.

5.5'-Dichlor-2.2'-dioxy-4.4'-dimethyl-diphenylsulfid, p-Chlor-m-kresolsulfid $C_{14}H_{12}O_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Umsetzung von 4-Chlor-m-kresol mit Schwefeldichlorid in Schwefelkohlenstoff (LESSER, GAD, *B.* **56**, 978). — Nadeln (aus Eisessig und Benzol). F: 180—181° (korr.). — Die Lösung in Natronlauge gibt mit Kaliumferricyanid einen schmutziggrünen Niederschlag.

x-Tetrabrom-2.2'-dioxy-4.4'-dimethyl-diphenylsulfon (?), x-Tetrabrom-β-m-oxytolylsulfon $C_{14}H_{10}O_4SBr_4 = CH_3\cdot C_6HBr_2(OH)\cdot SO_2\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot OH$ (?). *B.* Aus 2.2'-Dioxy-4.4'-dimethyl-diphenylsulfon(?) und überschüssigem Brom in Äther (ZEHENTER, BOHUNEK, NOWOTNY, *J. pr.* [2] **121**, 233). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 220° (Zers.).

6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylselenid $C_{14}H_{14}O_2Se$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 3 Mol p-Kresol mit 1 Mol Selenylchlorid $SeOCl_2$ in Chloroform (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3268). — Krystalle. F: 111°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit konz. Jodwasserstoffsäure 2-Jod-p-kresol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure

eine tiefgrüne Färbung, die beim Erwärmen in Rot übergeht. Alkoholische Eisenchlorid-Lösung gibt ebenfalls eine tiefgrüne Färbung.

Tris-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-selenoniumhydroxyd $C_{21}H_{22}O_4Se = [CH_3\cdot C_6H_3(OH)]_3Se\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von 3 Mol p-Kresol mit 1 Mol Selenylchlorid $SeOCl_2$ in Chloroform (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3267). — Die alkal. Lösung des Chlorids gibt mit Kohlendioxyd oder Essigsäure Bis-[tris-(6-oxy-3-methyl-phenyl)-selenonium]-oxyd. — Chlorid $C_{21}H_{21}O_3Se\cdot Cl + 1^1/_2 C_2H_6O$. Krystalle (aus Alkohol). Gibt den Krystallalkohol bei 110° ab. Zersetzt sich bei 260—265°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol und in Natronlauge. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine olivgrüne Färbung, die später in Tiefrot übergeht; mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung entsteht eine schwach grüne Färbung.

Bis-[tris-(6-oxy-3-methyl-phenyl)-selenonium]-oxyd $C_{42}H_{42}O_7Se_2 = [CH_3\cdot C_6H_3(OH)]_3Se\cdot O\cdot Se[C_6H_3(OH)\cdot CH_3]_3$. *B.* Beim Fällen alkal. Lösungen von Tris-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-selenoniumchlorid mit Kohlendioxyd oder Essigsäure (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3268). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 160°. — Gibt bei der Einw. von unverdünntem Brom Tris-[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-selenoniumbromid, beim Behandeln mit Bromwasser 2.6-Dibrom-p-kresol.

Tris-[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-selenoniumhydroxyd $C_{21}H_{19}O_4Br_3Se$, s. nebenstehende Formel. — Bromid $C_{21}H_{18}O_3Br_3Se\cdot Br$. *B.* Beim Behandeln von Bis-[tris-(6-oxy-3-methyl-phenyl)-selenonium]-oxyd mit Brom (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3268). Rosa Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 195°.

$[CH_3 \cdot C_6H_2(Br)(OH)]_3Se\cdot OH$

6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyltellurdichlorid $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te = [CH_3\cdot C_6H_3(OH)]_2TeCl_2$. *B.* Neben Tris-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-telluroniumchlorid (s. u.) und Tris-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-telluroniumtelluroxychlorid (s. u.) beim Erhitzen von p-Kresol mit dem durch Auflösen von Tellur in Salpetersäure (D: 1,42) und wiederholtes Abdampfen mit konz. Salzsäure erhaltenen „basischen Tellurchlorid" auf 110—120° (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, 2216). — Krystalle (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 213—214°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Chloroform.

Tris-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-telluroniumhydroxyd $C_{21}H_{22}O_4Te = [CH_3\cdot C_6H_3(OH)]_3Te\cdot OH$. — Chlorid $C_{21}H_{21}O_3Te\cdot Cl + 2H_2O$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner beim Behandeln des nachfolgenden Salzes mit Alkohol (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, 2216). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 244—245° (Zers.). Leicht löslich in heißem Methanol und Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. — Tris-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-telluronium-telluroxychlorid $\{[HO\cdot C_6H_3(CH_3)]_3Te\}TeOCl_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Blaßgrünes Krystallpulver (aus Benzol). Zersetzt sich bei 229—230° (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, 2216). Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Liefert beim Behandeln mit Alkohol das Chlorid und Tellurdioxyd.

6. ***3.5-Dioxy-toluol, 5-Methyl-resorcin, Orcin*** $C_7H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 882; E I 437). Über Vorkommen in der Flechte Lecanora tartarea vgl. PATTERSON, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 190 T; *C.* **1924** II, 1213. — *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Äthan-triessigsäure-(1.1.1)-triäthylester mit Natrium oder Kalium in Xylol auf 140° (INGOLD, *Soc.* **121**, 1149). Bei der Umsetzung von 1-Methyl-cyclobutanon-(3)-essigsäure-(1)-äthylester mit Natrium in Äther + Benzol (I., *Soc.* **121**, 1153). — Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 112.

Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 57°, wasserfrei bei 102° (INGOLD, *Soc.* **121**, 1153). Über den Polymorphismus von Orcin vgl. SCHAUM, *A.* **462**, 207. Ist oberhalb des Schmelzpunkts mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1488). Bewegung auf Wasser und auf Grenzflächen zwischen Wasser und Toluol sowie Wasser und Xylol: KARCZAG, ROBOZ, *Bio. Z.* **162**, 23, 27. Tesla-Lumineszenz-Spektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2402.

Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung: WILLIAMS, LASSELLE, REED, *Ind. Eng. Chem.* **17** [1926], 852. Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1634. Liefert bei längerem Erhitzen mit Kaliumdicarbonat im Rohr auf 130° (ASAHINA, IHARA, *B.* **62**, 1204; vgl. dagegen PFAU, *Helv.* **9**, 667) oder mit 10%iger Natronlauge und Kohlendioxyd unter 6—8 Atm. Druck auf 120—130° (PF.) Paraorsellinsäure (Syst. Nr. 1106). Beim Sättigen einer mit Zinkchlorid versetzten Lösung von Orcin und Rhodanbenzol in Äther mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung bildet sich das Hydrochlorid des 4.6-Dioxy-2-methyl-thiobenzoesäure-phenylester-imids (BORSCHE, NIEMANN, *B.* **62**, 1744). Orcin liefert beim Erhitzen mit Ameisensäure und konz. Schwefelsäure auf 110—130°

Orcinaurin (Syst. Nr. 2560) (MÜLLER, *B.* **58**, 2207). Beim Sättigen einer Lösung von Orcin und β-Chlor-propionitril oder Acrylsäurenitril in Äther mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Zinkchlorid und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser auf 50° entsteht 7-Oxy-5-methyl-3.4-dihydro-cumarin (Syst. Nr. 2510) (LANGLEY, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 2329). Beim Einleiten von Dicyan und Chlorwasserstoff in eine Lösung von Orcin in absol. Äther unter Kühlung und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht 6-Oxy-4-methyl-cumarandion (KARRER, FERLA, *Helv.* **4**, 210). Orcin gibt beim Erhitzen mit Citronensäure und konz. Schwefelsäure auf 110—130° 5-Methyl-umbelliferon-essigsäure-(4) (Syst. Nr. 2624) und Orcinaurin (Syst. Nr. 2560) (M.); die erstgenannte Verbindung erhält man auch beim Eintragen eines Gemisches aus Orcin und Acetondicarbonsäure in konz. Schwefelsäure (M.). Beim Sättigen einer mit Zinkchlorid versetzten Lösung von Orcin und Phenylcyanbrenztraubensäure-äthylester in Eisessig mit Chlorwasserstoff bei 50° erhält man 5-Methyl-3-phenyl-umbelliferon-essigsäure-(4)-äthylester(?) (Syst. Nr. 2624) (BORSCHE, NIEMANN, *B.* **62**, 2045). Gibt mit 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester in konz. Schwefelsäure unter Kühlung 7-Oxy-5.4'-dimethyl-[cyclohexeno-1'.2':3.4-cumarin] (Formel I; Syst. Nr. 2512) (SEN, BASU, *J. indian chem. Soc.* **5**, 475; *C.* **1928** II, 2241). Liefert beim Erhitzen mit Saccharin und Zinkchlorid auf 180° Orcinsulfamphthalein (Formel II; Syst. Nr. 4441) (DUTT, *Soc.* **121**, 2391).

I. HO · O · CO · C · C · CH_2 · H_3C · H_2C · CH_2 · $CH \cdot CH_3$

II. C_6H_4 · SO_2 · NH · H_3C · CH_3 · C · HO · O · OH

Oxydation durch Pilzfermente: LUTZ, *C. r.* **183**, 96. — Über das physiologische Verhalten und die keimtötende Wirkung vgl. J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 215; vgl. a. über Giftwirkung gegen Pestbazillen: CAIUS, NAIDU, JANG, *Indian J. med. Res.* **15** [1928], 121; gegen Paramaecien: HEGNER, SHAW, MANWELL, *Am. J. Hyg.* **8** [1928], 571.

Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung von alkal. Lösungen des entstandenen Farbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* **48**, 812. Orcin gibt mit seleniger Säure oder Natriumselenit in konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung, die allmählich in Dunkelbraun übergeht (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 813; *C.* **1926** II, 926). Gibt mit geringen Mengen Nitrit in essigsaurer Lösung eine intensive hellgelbe Färbung; die Reaktion eignet sich zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Nitriten (VÁGI, *Fr.* **66**, 102). Gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 374; *C.* **1927** II, 143). Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium bei Gegenwart von Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **67**, 567; *C.* **1926** II, 2207; **1928** I, 1557; mit verschiedenen Aldehyden in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68**, 563, 565; *C.* **1927** II, 2696; mit Formaldehyd, Dioxyaceton und Weinsäure in schwefelsaurer Lösung: WARE, *C.* **1929** II, 2702; mit Zuckern in Eisessig: WONG, *Chin. J. Physiol.* **2**, 257; *C.* **1928** II, 2492; mit verschiedenen äther. Ölen in Gegenwart von alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *Mag. gyógysz. Târs. Ért.* **4**, 295; *C.* **1928** II, 2199; mit Atropin und verwandten Alkaloiden in Gegenwart von konz. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **69**, 530; *C.* **1928** II, 699, 1595. Trennung von anderen Phenolen mit Hilfe von Formaldehyd in salzsaurer Lösung: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 254; *C.* **1929** II, 2703.

$CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot HgCl)_2$. Zersetzt sich bei 210° (NEOGI, CHATTERJI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 226; *C.* **1928** II, 982). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in heißem Eisessig, Salzsäure und verd. Salpetersäure.

Orcein $C_{28}H_{24}O_7N_2$ (H 885; E I 438). 100 g einer gesättigten Lösung in Alkohol enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 1 g Orcein (SPENGLER, *Pharm. Acta Helv.* **2** [1927], 14). — Toxische Wirkung auf Seidenraupen: VANEY, PELOSSE, *C. r.* **174**, 1374.

3-Oxy-5-methoxy-toluol, Orcinmonomethyläther $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ (H 886). *V.* Im Eichenmoosöl (WALBAUM, ROSENTHAL, *B.* **57**, 771). — *B.* Bei der thermischen Zersetzung von 6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure (Everninsäure) (PFAU, *B.* **57**, 470), von 2-Oxy-6-methoxy-4-methyl-benzoesäure (ASAHINA, IHARA, *B.* **62**, 1203) und von 2-Oxy-6-methoxy-4-methyl-isophthalsäure (A., I., *B.* **62**, 1207). — Kreosolähnlich riechende Krystalle (aus Petroläther oder Ligroin + Benzol). F: 61—62° (W., R.), 62° (PF.), 63° (A., I., *B.* **62**, 1201). Kp_{754}: 259°; $Kp_{4,5}$: 130° (W., R.). D^{15}: 1,1106; n_D^{20}: 1,5473 (W., R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, schwer in Wasser; leicht löslich in Alkalilauge, schwer in Sodalösung (A., I.).

Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1634. Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit Phenylpropiolsäure-äthylester in Xylol β-[5-Methoxy-3-methyl-phenoxy]-zimtsäure-äthylester (RUHEMANN, *B.* **54**, 915). Beim Leiten von Chlorwasserstoff in eine mit Zinkcyanid versetzte Lösung von Orcinmonomethyläther in Benzol in der Kälte, Versetzen des Reaktionsgemisches mit Aluminiumchlorid und weiteren Ein-

leiten von Chlorwasserstoff bei 40° erhält man 4-Oxy-6-methoxy-2-methyl-benzaldehyd und geringere Mengen 6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzaldehyd (PFAU; *Helv.* 11, 876; vgl. GATTERMANN, *A.* 357 [1907], 346). Beim Sättigen einer mit Zinkchlorid versetzten Lösung von Orcinmonomethyläther und Phenylacetonitril in Äther mit Chlorwasserstoff bei 0° und nachfolgender Hydrolyse der entstandenen Ketimid-hydrochloride mit Wasser erhält man Benzyl-[4-oxy-6-methoxy-2-methyl-phenyl]-keton und geringe Mengen Benzyl-[6-oxy-4-methoxy-2-methyl-phenyl]-keton (BAKER, ROBINSON, *Soc.* 1929, 161).

Gibt beim Erwärmen mit Alkali und Chloroform eine rote, grün fluorescierende Lösung (ASAHINA, IHARA, *B.* 62, 1201).

3.5-Dimethoxy-toluol, Orcindimethyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (H 886; E I 438). Kp_{751}: 227—228° (ROBERTSON, ROBINSON, SUGIURA, *Soc.* 1928, 1535); Kp_8: 102° (WALBAUM, ROSENTHAL, *B.* 57, 771). D^{15}: 1,0478; n_D^{20}: 1,5234 (W., R.). Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* 1929, 2402.

2.4-Dibrom-3.5-dioxy-toluol, Dibromorcin $C_7H_6O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf 2.6-Dioxy-4-methyl-benzoesäure (Paraorsellinsäure) in kaltem Äther (WAGENHOFER, *M.* 45, 225). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). Wird bei 105° wasserfrei und schmilzt dann bei 195—197°. Unlöslich in kaltem, schwer in heißem Wasser, schwer in heißem Chloroform, leicht in kaltem Alkohol und kaltem Äther. Löst sich in Ammoniak und Sodalösung in der Wärme. Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — $NH_4C_7H_5O_2Br_2$. Nadeln. Sublimiert beim Erhitzen. Färbt sich an der Luft violett. — $Ba(C_7H_5O_2Br_2)_2 + H_2O$. Nadeln. — $BaC_7H_4O_2Br_2 + H_2O$ (?).

2.4-Dibrom-3.5-dimethoxy-toluol $C_9H_{10}O_2Br_2 = CH_3\cdot C_6HBr_2(O\cdot CH_3)_2$. Diese Konstitution kommt der H 888 als 2.4(oder 2.6)-Dibrom-3.5-dimethoxy-toluol (Dibromorcindimethyläther) aufgeführten Verbindung von TIEMANN, STRENG (*B.* 14, 2001) zu (WAGENHOFER, *M.* 45, 224). — *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dibrom-3.5-dioxy-toluol mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (W., *M.* 45, 226). — Prismen (aus Alkohol). F: 161° (PFAU, *B.* 57, 470; W.). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Alkohol (W.).

I. II. III.

2.6-Dibrom-3.5-dimethoxy-toluol $C_9H_{10}O_2Br_2$, Formel I. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2.6-dimethoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester durch Verseifen mit Kalilauge (WAGENHOFER, *M.* 45, 228). — Nadeln. F: 80°.

2.4.6-Tribrom-3.5-dioxy-toluol, Tribromorcin $C_7H_5O_2Br_3$, Formel II. *B.* Aus Orcindisulfonsäure und der berechneten Menge Brom in Wasser (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* 43, 309). — F: 98°.

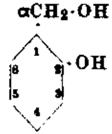
5-Oxy-3-rhodan-toluol, 5-Oxy-3-methyl-phenylrhodanid, 5-Rhodan-m-kresol C_8H_7ONS, Formel III. *B.* Durch Einw. von Natriumrhodanid und Brom auf m-Kresol in mit Natriumbromid gesättigtem Methanol bei —5° (KAUFMANN, *Ar.* 1929, 210). — Nadeln (aus Wasser). F: 76°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Methanol, Äther, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol. Leicht löslich in Alkalilaugen.

7. ***Derivate von Dioxy-toluolen*** $C_7H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)_2$ ***mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppen.***

Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon aus o-Kresol $C_{14}H_{14}O_4S = [CH_3\cdot C_6H_3(OH)]_2SO_2$ (H 891; E I 438) von TASSINARI (*G.* 19 [1889], 346) und ZEHENTER (*M.* 33 [1912], 334) ist von KOLHATKAR, BOKIL (*J. indian chem. Soc.* 7 [1930], 844) als 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon (S. 863) erkannt worden.

Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon aus m-Kresol, *β*-m-Oxytolylsulfon $C_{14}H_{14}O_4S = [CH_3\cdot C_6H_3(OH)]_2SO_2$ (E I 438). Ist nach ZEHENTER, BOHUNEK, NOWOTNY (*J. pr.* [2] 121, 223) wahrscheinlich als 2.2'-Dioxy-4.4'-dimethyl-diphenylsulfon (S. 874) zu formulieren.

8. ***2.ω-Dioxy-toluol, 2-Oxy-benzylalkohol, Saligenin, Salicylalkohol*** $C_7H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 891; E I 439). Für die von Saligenin (Salicylalkohol) abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht. — *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Salicylaldehyd in Natriumdicarbonat-Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd oder in Acetat-Pufferlösung, am besten an Quecksilber-Kathoden (SHIMA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 11, 412; *C.* 1928 II, 2331). Bei der elektrolytischen Reduktion von Salicylsäure an Bleielektroden in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure



bei 35—40° (SOMLO, *Z. El. Ch.* **35**, 773) oder von Natriumsalicylat bei Gegenwart von Borsäure und Natriumsulfat in mit einer Benzol-Lösung von Magnesiumbutyrat überschichteter wäßriger Lösung an einer Quecksilber-Kathode (RUTOWSKI, KOROLEW, *Trudy chim.-farm. Inst.* **1926**, 177, 180; *C.* **1928** II, 2353; vgl. METTLER, *B.* **41** [1907], 4150). Bei der Spaltung von Populin (Syst. Nr. 4753 E) durch Takadiastase (KITASATO, *Bio. Z.* **190**, 111). — Darstellung durch Reduktion von Salicylaldehyd mit Natriumamalgam: SHOESMITH, *Soc.* **123**, 2700; durch Hydrierung von Salicylaldehyd bei Gegenwart von Platin (aus Oxyd) und Eisen(II)-chlorid in Alkohol: CAROTHERS, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 1680; vgl. VOORHEES, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 1405; durch Reduktion von Salicylamid mit Natriumamalgam: HART, HIRSCHFELDER, *Am. Soc.* **42**, 2679. — Blättchen (aus Benzol). F: 86° (HART, HI., *Am. Soc.* **43**, 1690; REISSERT, CRÄMER, *B.* **61**, 2559). Ist oberhalb des Schmelzpunkts mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (PARVATIKER, McEWEN, *Soc.* **125**, 1491).

I. II. III. IV.

Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1635. Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd auf 200—240° entsteht Salicylsäure (LOCK, *B.* **61**, 2237; **63** [1930], 554 Anm. 8, 557). Liefert bei längerem Aufbewahren oder beim Kochen mit 2 Mol Quecksilber(II)-acetat in mit wenig Essigsäure versetztem verd. Alkohol eine Verbindung $C_7H_6O_2Hg_2$ (Syst. Nr. 2351) (HART, HIRSCHFELDER, *Am. Soc.* **42**, 2680). Beim Erhitzen von Saligenin mit 1 Mol Resorcin in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid auf 140—160° erhält man 3-Oxy-xanthen (Formel I), während beim Erhitzen mit 2 Mol Resorcin und konz. Schwefelsäure auf 140—150° 9-[2.4-Dioxy-phenyl]-fluoron (Formel II) und geringe Mengen 6-Oxy-9-[2-oxy-phenyl]-fluoron (Formel III) gebildet werden (SEN, SARKAR, *Am. Soc.* **47**, 1082, 1083, 1086, 1089); in analoger Reaktion entsteht mit Pyrogallol 4.5.6-Trioxy-9-[2-oxy-phenyl]-fluoron (Formel IV) (SEN, SA.). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd bei Gegenwart von wenig Salzsäure oder besser Benzoesäure auf dem Dampfbad 2-Phenyl-5.6-benzo-1.3-dioxan (Formel V) (ADAMS, FOGLER, KREGER, *Am. Soc.* **44**, 1131). Analog verläuft die Kondensation mit anderen Aldehyden (ADAMS, SLOAN, TAYLOR, *Am. Soc.* **45**, 2419). Veresterung von Saligenin mit Arsonoessigsäure: ENGLUND, *J. pr.* [2] **124**, 204.

V.

Enzymatische Oxydation durch Spinatbrei: CIAMICIAN, GALIZZI, *G.* **52** I, 13. Über Ausscheidung von Salicylsäure im Harn des Menschen nach Verabreichung von Saligenin vgl. CHRISTOMANOS, *Bio. Z.* **169**, 349. Physiologisches Verhalten und keimtötende Wirkung: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 216. Gewebsschädigende Wirkung: RHODE, Mitarb., *Z. exp. Med.* **38**, 506; *C.* **1924** I, 1831.

Verdünnte Lösungen von Saligenin geben mit Natriumnitrit und Salzsäure eine gelbe Färbung (RIEGEL, WILLIAMS, *Am. Soc.* **48**, 2872). Nachweis durch Kuppeln mit 4-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung von alkal. Lösungen des entstandenen Farbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: PALKIN, WALES, *Am. Soc.* **46**, 1491; W., P., *Am. Soc.* **48**, 812.

Kaliumsalz. Ein durch Umsetzung von Saligenin mit 25%iger Kalilauge in Aceton hergestelltes Kaliumsalz bildet mikroskopische Blättchen; es ist unlöslich in Äther und Aceton, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (HART, HIRSCHFELDER, *Am. Soc.* **43**, 1689).

Salireton $C_{14}H_{14}O_3$ (H 892; E I 439). Ist als 2.2'-Dioxy-dibenzyläther (S. 879) erkannt worden (ZIEGLER, *B.* **74** [1941], 841).

ω-Oxy-2-methoxy-toluol, 2-Methoxy-benzylalkohol, Saligenin-2-methyläther $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 893; E I 439). Kp: 246—247° (LAPWORTH, SHOESMITH, *Soc.* **121**, 1396).

ω-Oxy-2-äthoxy-toluol, 2-Äthoxy-benzylalkohol, Saligenin-2-äthyläther $C_9H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 893; E I 439). *B.* Beim Kochen von Saligeninkalium mit Äthyljodid (HART, HIRSCHFELDER, *Am. Soc.* **43**, 1690). — Angenehm ätherisch riechendes Öl. Kp: 264°; Kp_{25}: 149—150°. Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft gelb.

Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure ein rotes Harz. — Physiologisches Verhalten: J. Boedler in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 217.

ω-Oxy-2-propyloxy-toluol, 2-Propyloxy-benzylalkohol, Saligenin-2-propyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Hart, Hirschfelder, *Am. Soc.* **43**, 1690). — Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp_{24}: 155—157°. Färbt sich beim Aufbewahren gelblich.

ω-Oxy-2-butyloxy-toluol, 2-Butyloxy-benzylalkohol, Saligenin-2-butyläther $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Hart, Hirschfelder, *Am. Soc.* **43**, 1690). — Angenehm ätherisch riechendes Öl. Kp_{25}: 160° bis 162° (H., H.). — Physiologisches Verhalten: J. Boedler in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 218.

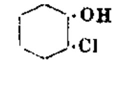
ω-Oxy-2-isoamyloxy-toluol, 2-Isoamyloxy-benzylalkohol, Saligenin-2-isoamyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_5H_{11}\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Hart, Hirschfelder, *Am. Soc.* **43**, 1690). — Angenehm ätherisch riechendes Öl. Kp_{27}: 176° (H., H.). — Physiologisches Verhalten: J. Boedler in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 219.

ω-Oxy-2-benzyloxy-toluol, 2-Benzyloxy-benzylalkohol, Saligenin-2-benzyläther $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Hart, Hirschfelder, *Am. Soc.* **43**, 1690). — Nadeln. F: 37°; Kp_{25}: 221—222° (H., H.). — Physiologisches Verhalten: J. Boedler in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 220.

2.2'-Dioxy-dibenzyläther, Salireton $C_{14}H_{14}O_3 = (HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2O$ (H 892; E I 439). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. Ziegler, *B.* **74** [1941], 841. — *B.* Bei der Verseifung von Saligenindiacetat mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Madinaveitia, *An. Soc. españ.* **19**, 263; *C.* **1923** III, 915).

ω-Oxy-2-acetoxy-toluol, 2-Acetoxy-benzylalkohol, Saligenin-2-acetat $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Saligenin-kalium beim Kochen mit Acetanhydrid oder beim Behandeln mit Acetanhydrid in Äther (Hart, Hirschfelder, *Am. Soc.* **43**, 1691). — Öl. Kp_{30}: 168—169°; Kp_{28}: 167—168° (H., H.). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (H., H. — Spaltet beim Aufbewahren, schneller in Gegenwart von Wasser Essigsäure ab (H., H.). Gibt mit konz. Schwefelsäure ein rotes Harz (H., H.). — Physiologisches Verhalten: J. Boedler in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 222.

2.ω-Diacetoxy-toluol, [2-Acetoxy-benzyl]-acetat, Saligenindiacetat $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Dimethyl-[2-oxy-benzyl]-amin mit Essigsäureanhydrid (Madinaveitia, *An. Soc. españ.* **19**, 263; *C.* **1923** III, 915). — Kp_{22}: 210°. — Liefert bei der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Salireton (s. o.) und geringe Mengen Saligenin.



3-Chlor-2-oxy-benzylalkohol, 3-Chlor-saligenin $C_7H_7O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 3-Chlor-benzylalkohol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser auf 170—240° (Reissert, Crämer, *B.* **61**, 2565). — Krystalle. F: 116°. — Gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung.

I. II. III. IV. V. VI.

5-Chlor-2-oxy-benzylalkohol, 5-Chlor-saligenin $C_7H_7O_2Cl$, Formel I (H 893). Gibt mit d-Glucose bei Gegenwart von Emulsin in wäßr. Aceton [5-Chlor-2-oxy-benzyl]-[β-d-glucopyranosid] (Syst. Nr. 4753 E) (Delauney, *C. r.* **183**, 990).

3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohol, 3.5-Dichlor-saligenin $C_7H_6O_2Cl_2$, Formel II (H 893). Reagiert mit d-Glucose in Gegenwart von Emulsin in wäßr. Aceton unter Bildung eines nicht isolierten Glucosids (Delauney, *C. r.* **185**, 1531).

5-Brom-2-oxy-benzylalkohol, 5-Brom-saligenin $C_7H_7O_2Br$, Formel III (H 893). *B.* Bei der Reduktion von 3.4.5(oder 3.5.6)-Tribrom-salicylaldehyd mit Natriumamalgam (Shono, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 253 B; *C.* **1929** I, 383). — Darstellung durch

Bromierung von Saligenin in wäßr. Lösung nach AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302** [1988], 138; ADAMS, SLOAN, TAYLOR, *Am. Soc.* **45**, 2419. — F: 110° (HART, HIRSCHFELDER, *Am. Soc.* **43**, 1692); 107—109° (A., SL., T.), 107—108° (SH.). — Gibt mit d-Glucose bei Gegenwart von Emulsin in wäßr. Aceton [5-Brom-2-oxy-benzyl]-[β-d-glucopyranosid] (Syst. Nr. 4753 E) (DELAUNEY, *C. r.* **185**, 1531). — Kaliumsalz. Mikroskopische Tafeln (HA., HI.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Petroläther und Aceton.

5-Jod-2-oxy-benzylalkohol, 5-Jod-saligenin $C_7H_7O_2I$, Formel IV auf S. 879 (H 895). *B.* Bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf eine wäßr. Lösung von Saligenin im Sonnenlicht (HART, HIRSCHFELDER, *Am. Soc.* **43**, 1692). — Nadeln (aus Wasser). F: 138°. — Kaliumsalz. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton und Petroläther.

3-Nitro-2-oxy-benzylalkohol, 3-Nitro-saligenin $C_7H_7O_4N$, Formel V auf S. 879. *B.* Neben überwiegenden Mengen 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol beim Kochen von 2-Nitrophenol mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (FISHMAN, *Am. Soc.* **42**, 2292, 2294). Die Trennung von 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol erfolgt über die Kaliumsalze. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Ist in kaltem Wasser leichter löslich als 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol. Leicht löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Kalilauge auf dem Wasserbad 3-Nitro-salicylsäure. — Kaliumsalz. Hellrot. Fast unlöslich in Alkohol.

3-Nitro-2-methoxy-benzylalkohol, 3-Nitro-saligenin-2-methyläther $C_8H_9O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-2-oxy-benzylalkohol mit Methyljodid in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (FISHMAN, *Am. Soc.* **42**, 2296). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 42° Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Äther, Benzol, Alkohol, Chloroform und Essigsäure.

5-Nitro-2-oxy-benzylalkohol, 5-Nitro-saligenin $C_7H_7O_4N$, Formel VI auf S. 879 (H 895). *B.* Bei der Einw. von durch Einleiten von Bromwasserstoff in 40%ige Formaldehyd-Lösung hergestelltem „Brommethylalkohol" auf 4-Nitro-phenol in Gegenwart von wenig Zinkchlorid (HART, HIRSCHFELDER, *Am. Soc.* **42**, 2683 Anm. 1).

Methyl-[5-nitro-2-methoxy-benzyl]-äther (?), 5-Nitro-saligenin-dimethyläther (?) $C_9H_{11}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-[3-nitro-4-methoxy-benzyl]-äther bei längerer Einw. von Natriummethylat-Lösung auf 3-Nitro-benzylidenchlorid und Behandlung des Reaktionsgemisches mit verd. Schwefelsäure (KLIEGL, HÖLLE, *B.* **59**, 908). — Nadeln oder Prismen (aus Benzin), Tafeln (aus Alkohol). F: 71°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Benzin.

5-Nitro-2-äthoxy-benzylalkohol, 5-Nitro-saligenin-2-äthyläther $C_9H_{11}O_4N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Verseifung von [5-Nitro-2-äthoxy-benzyl]-acetat mit Natriumäthylat-Lösung (KLIEGL, HÖLLE, *B.* **59**, 906). — Gelbliche Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol + Benzin). F: 103°. Sehr leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform, Aceton, Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol, ziemlich schwer in heißem Benzin, schwer in Wasser.

Äthyl-[5-nitro-2-äthoxy-benzyl]-äther, 5-Nitro-saligenin-diäthyläther $C_{11}H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben 3-Nitro-benzaldehyd und Äthyl-[3-nitro-4-äthoxy-benzyl]-äther bei längerer Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 3-Nitro-benzylidenchlorid unterhalb 30° oder auf 3-Nitro-benzylidenbromid bei 35—40° und Erhitzen der Reaktionsprodukte mit verd. Schwefelsäure (KLIEGL, HÖLLE, *B.* **59**, 904, 909). Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf 5-Nitro-2-äthoxy-benzylbromid (KL., H., *B.* **59**, 906). — Gelbliche Prismen (aus Ligroin). F: 93°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in kaltem Benzol und Aceton, schwerer in Äther. — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und Eisessig 5-Nitro-2-äthoxy-benzylbromid.

Propyl-[5-nitro-2-propyloxy-benzyl]-äther (?) $C_{13}H_{19}O_4N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Natriumpropylat-Lösung auf 3-Nitro-benzylidenchlorid und Behandlung des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (KLIEGL, HÖLLE, *B.* **59**, 908). — F: 65°.

[5-Nitro-2-äthoxy-benzyl]-acetat, 5-Nitro-saligenin-2-äthyläther-1-acetat $C_{11}H_{13}O_5N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-2-äthoxy-benzylbromid mit Natriumacetat in Eisessig (KLIEGL, HÖLLE, *B.* **59**, 906). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (LANG, *B.* **59**, 906 Anm. 14). F: 54°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzin.

[5-Brom-3-nitro-2-oxy-benzyl]-acetat, 5-Brom-3-nitro-saligenin-1-acetat $C_9H_8O_5NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben geringeren Mengen [3-Brom-5-nitro-2-oxy-benzyl]-acetat bei der Einw. von Kaliumnitrit auf 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid in warmem Eisessig (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 126). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 134,5° (korr.). Schwer löslich in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff. — Kaliumsalz. Rot. Leicht löslich in Wasser.

$CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$; $\cdot OH$; $Br\cdot$; $\cdot NO_2$

[3-Brom-5-nitro-2-oxy-benzyl]-acetat, 3-Brom-5-nitro-saligenin-1-acetat $C_9H_8O_5NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 132° (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 126). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff. — Kaliumsalz. Gelb.

$CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$; $\cdot OH$; $O_2N\cdot$; $\cdot Br$

ω-Oxy-2-mercapto-toluol, 2-Mercapto-benzylalkohol, 2-Thio-saligenin $C_7H_8OS = HS\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Äthylxanthogensäure-[2-oxymethyl-phenylester] mit alkoh. Kalilauge (REISSERT, CRÄMER, *B.* **61**, 2561). Neben anderen Produkten beim Kochen von 2.2'-Bis-oxymethyl-diphenyldisulfid mit Natronlauge (R., CR.). Neben anderen Produkten beim Eintragen von diazotiertem 2-Amino-benzylalkohol in wäßr. Natriumsulfid-Lösung bei 0° (R., CR.). — Sehr unbeständig. — $Pb(C_7H_7OS)_2$. Gelbe bis orangerote Krystalle. Färbt sich an der Luft dunkler.

2.2'-Bis-oxymethyl-diphenylsulfid, o-Benzylalkoholsulfid $C_{14}H_{14}O_2S = S(C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei tropfenweiser Zugabe von diazotiertem 2-Amino-benzylalkohol zu wäßr. Natriumsulfid-Lösung bei 0° (REISSERT, CRÄMER, *B.* **61**, 2562). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 164°.

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[2-oxymethyl-phenylester], Äthylxanthogensäure-[2-oxymethyl-phenylester] $C_{10}H_{12}O_2S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben Saligenin bei tropfenweiser Zugabe von wäßr. Kaliumxanthogenat-Lösung zu einer Lösung von diazotiertem 2-Amino-benzylalkohol unter Rühren und langsamem Ansteigenlassen der Temperatur auf 15° (REISSERT, CRÄMER, *B.* **61**, 2561). — Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Destillieren. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2-Mercapto-benzylalkohol.

2.2'-Bis-oxymethyl-diphenyldisulfid, o-Benzylalkoholdisulfid $C_{14}H_{14}O_2S_2 = (-S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* In geringer Menge bei der Oxydation von 2-Mercapto-benzylalkohol mit Eisenchlorid-Lösung oder Wasserstoffperoxyd (REISSERT, CRÄMER, *B.* **61**, 2562). Bei tropfenweiser Zugabe einer auf 2° erwärmten Lösung von diazotiertem 2-Amino-benzylalkohol zu einer Lösung von Natriumdisulfid in verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren (R., CR., *B.* **61**, 2563). — Krystalle (aus Benzol oder Benzol + Petroläther). F: 144°. Schwer löslich in Chloroform und heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit Zinkstaub und verd. Natronlauge das Natriumsalz des 2-Mercapto-benzylalkohols. Beim Leiten von Chlor in die Lösung in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, besser in die Suspension in Eisessig entsteht 3-Chlor-benzylalkohol-sulfonsäure-(2)-chlorid.

Bis-[2-oxy-benzyl]-disulfid $C_{14}H_{14}O_2S_2 = (HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S-)_2$ (H 896). *B.* Aus Oktaacetyldisalicin-disulfid (Syst. Nr. 4753 E) durch Verseifung mit siedender wäßrig alkoholischer Salzsäure (ZEMPLÉN, HOFFMANN, *B.* **55**, 997). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 103°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther und Wasser. Löst sich leicht in wäßr. Alkalien. Das Alkalisalz wird durch Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd zu einem roten Farbstoff oxydiert.

9. ***3.ω-Dioxy-toluol, 3-Oxy-benzylalkohol*** $C_7H_8O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ (H 896). *B.* Neben 3-Oxy-benzoesäure beim Erhitzen von 3-Oxy-benzaldehyd mit Natronlauge auf 50—60° (LOCK, *B.* **62**, 1182). — Krystalle (aus Benzol). F: 73° (korr.) (L.). — Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 227; vgl. a. CHRISTOMANOS, *Bio. Z.* **169**, 317.

ω-Oxy-3-methoxy-toluol, 3-Methoxy-benzylalkohol $C_8H_{10}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ (H 896; E I 440). *B.* Bei der Methylierung von 3-Oxy-benzylalkohol mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Kalilauge (LAPWORTH, SHOESMITH, *Soc.* **121**, 1397). Aus 3-Methoxy-benzaldehyd bei der Einw. von 25%iger wäßriger Kalilauge oder besser bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Suspension (L., SH., *Soc.* **121**, 1396).

[2-Methoxy-phenyl]-[3-methoxy-benzyl]-äther, Guajacol-[3-methoxy-benzyläther] $C_{15}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Guajacol mit 3-Methoxy-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (OXFORD, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 389). — Krystalle (aus Petroläther). F: 31,5°. Kp_{22}: 220°. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei 0° 5-Nitro-guajacol-[3-methoxy-benzyläther] und 4-Nitro-guajacol-[3-methoxy-benzyläther].

[4-Nitro-2-methoxy-phenyl]-[3-methoxy-benzyl]-äther, 5-Nitro-guajacol-[3-methoxy-benzyläther] $C_{15}H_{15}O_5N$, Formel I. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-guajacol mit 3-Methoxy-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (OXFORD, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 390). Neben 4-Nitro-guajacol-[3-methoxy-benzyl-äther] bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Guajacol-[3-methoxy-benzyläther] in Eisessig bei 0° (O., R.). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 98,5—99,5°. Thermische Analyse des binären Systems mit 4-Nitro-guajacol-[3-methoxy-benzyläther]: O., R., *Soc.* **1926**, 388.

[5-Nitro-2-methoxy-phenyl]-[3-methoxy-benzyl]-äther, 4-Nitro-guajacol-[3-methoxy-benzyläther] $C_{15}H_{15}O_5N$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-guajacol mit 3-Methoxy-benzylbromid in Natriumäthylat-Lösung (OXFORD, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 390). Neben 5-Nitro-guajacol-[3-methoxy-benzyl-äther] bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Guajacol-[3-methoxy-benzyläther] in Eisessig bei 0° (O., R.). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117°. Thermische Analyse des binären Systems mit 5-Nitro-guajacol-[3-methoxy-benzyläther]: O., R., *Soc.* **1926**, 388.

I. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NO_2$ II. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)(NO_2)$ III. $Br \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot OH) \cdot OH$

6-Brom-3-oxy-benzylalkohol $C_7H_7O_2Br$, Formel III. *B.* Neben 6-Brom-3-oxy-benzoesäure beim Erwärmen von 6-Brom-3-oxy-benzaldehyd mit 50%iger Kalilauge auf 70° (LOCK, *B.* **62**, 1183). — Nadeln (aus Toluol oder Chloroform). F: 142° (korr.). Reizt zum Niesen; besitzt einen brennenden Geschmack. Schwer löslich in kaltem Benzol, Chloroform, Toluol und Wasser. Die wäßr. Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkalien gelb, auf Zusatz von Eisenchlorid-Lösung blauviolett. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

4-Nitro-3-oxy-benzylalkohol $C_7H_7O_4N$, Formel IV. *B.* Neben 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure und anderen Produkten beim Erwärmen von 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd mit 50%iger Kalilauge auf 40—45° (LOCK, *B.* **62**, 1184). — Gelbliche Krystalle (aus Toluol oder Benzol). F: 97° (korr.). In der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich in Wasser, Chloroform und Benzolkohlenwasserstoffen. Die wäßr. Lösung ist grüngelb und wird auf Zusatz von Alkalilauge rotgelb. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Bleisalz. Rötlichgelb.

IV. $C_6H_3(CH_2 \cdot OH)(OH)(NO_2)$ V. $O_2N \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot OH) \cdot OH$ VI. $ON \cdot C_6H(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)(NO)(O \cdot CO \cdot CH_3)(NO_2)$

6-Nitro-3-oxy-benzylalkohol $C_7H_7O_4N$, Formel V. *B.* Beim Erwärmen von 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd mit 50%iger Kalilauge auf 40—50° (LOCK, *B.* **62**, 1184). — Krystalle (aus Toluol oder Chloroform). Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 120,5° (korr.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton und in siedendem Wasser, Chloroform, Benzol und Toluol. — Die wäßr. Lösung ist gelb und färbt sich auf Zusatz von Alkalien intensiv grüngelb, auf Zusatz von Eisenchlorid-Lösung charakteristisch rotviolett. Gibt mit Bromwasser einen in heißem Wasser leicht löslichen Niederschlag. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Kaliumsalz. Gelb. Löslich in Wasser und Methanol. — Bleisalz. Schwefelgelb. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Eisessig.

[2.6-Dinitroso-4-nitro-3-acetoxy-benzyl]-acetat $C_{11}H_9O_8N_3$, Formel VI. *B.* Beim Kochen von 4-Nitroso-6-nitro-3-oxymethyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) oder 3-Nitroso-5-nitro-2-oxymethyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) mit Acetanhydrid und wasserfreiem Kaliumacetat (SCHULTZ, GANGULY, *B.* **58**, 706). — Schwarzer Niederschlag (aus Acetanhydrid durch Wasser). Läßt sich nicht umkrystallisieren.

Phenyl-[3-oxy-benzyl]-sulfon, Phenylsulfon-[3-oxy-phenyl]-methan $C_{13}H_{12}O_3S = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von diazotiertem Phenyl-[3-amino-benzyl]-sulfon auf dem Wasserbad (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 141). — Nadeln aus verd. Alkohol. F: 125°.

Phenyl-[3-methoxy-benzyl]-sulfon $C_{14}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenyl-[3-oxy-benzyl]-sulfon mit Methyljodid und Natriumäthylat im Rohr auf 100° (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 141). — Gelbliche Blättchen. F: 109°.

10. ***4.ω-Dioxy-toluol, 4-Oxy-benzylalkohol*** $C_7H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 897). Über Bildung bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Oxy-benzaldehyd in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat vgl. SHIMA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 417; *C.* **1928** II, 2331. — F: 124° (DUNNING, DUNNING, REID, *Am. Soc.* **58** [1936], 1567). —

Schicksal im Organismus des Menschen: CHRISTOMANOS, *Bio. Z.* **169**, 346. Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 227.

ω-Oxy-4-methoxy-toluol, 4-Methoxy-benzylalkohol, Anisalkohol $C_8H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 897; E I 440). Für die von Anisalkohol abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht. — Zum Vorkommen in Tahiti-Vanille (WALBAUM, *C.* **1909** II, 2181) vgl. GNADINGER, *J. ind. eng. Chem.* **17**, 303; *C.* **1925** I, 2418. — *B.* Zur Bildung durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Anisaldehyd (H 897; E I 440) vgl. LAPWORTH, SHOESMITH, *Soc.* **121**, 1397. Entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute bei der Hydrierung von Anisaldehyd bei Gegenwart von Platinschwarz (aus Platinoxyd) und Eisen(II)-chlorid in Alkohol unter 3 Atm. Druck (CAROTHERS, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 1681) oder in Gegenwart von Nickel unter ca. 50 Atm. Druck (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2770), in ca. 65%iger Ausbeute bei der Hydrierung von Anisaldehyd in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und Chinolinsulfat in Eisessig (ROSENMUND, JORDAN, *B.* **58**, 162). Über Bildung bei der Hydrierung von Anisaldehyd in Gegenwart von reinem oder eisenhaltigem Platinschwarz in Essigester vgl. FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 473. Anisalkohol entsteht ferner aus Anisaldehyd bei der Reduktion mit Magnesiumchlorid-äthylat in siedendem Alkohol unter Durchleiten von Wasserstoff oder Stickstoff oder mit geschmolzenem Aluminiumäthylat in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur (MEERWEIN, SCHMIDT, *A.* **444**, 233, 237), beim Kochen mit Natriumbenzylat-Lösung unter vermindertem Druck, neben Benzaldehyd (PONNDORF, *Z. ang. Ch.* **39**, 140), beim Erhitzen mit Phenylarsin und Natriumacetat im mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr auf dem Wasserbad, neben Arsenobenzol (PALMER, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 1380) sowie bei der Einw. von Bacterium ascendens in Gegenwart von Calciumcarbonat in Wasser unter anaeroben Bedingungen, neben Anissäure (MOLINARI, *Bio. Z.* **216**, 213). Neben überwiegenden Mengen 4-Methoxy-benzylamin bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Methoxy-benzamid in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° an Bleikathoden (KINDLER, *Ar.* **1927**, 401). — Kp_{12}: 136° (F.); Kp_8: 130° (korr.) (KINDLER, *Ar.* **1927**, 401). — Phenylurethan. F: 91,5° (K.).

$CH_2 \cdot OH$ — C_6H_4 (1, 4) — $O \cdot CH_3$

[2-Methoxy-phenyl]-[4-methoxy-benzyl]-äther, Guajacolanisyläther $C_{15}H_{16}O_3 = (CH_3 \cdot O)^4C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)^2$. *B.* Beim Kochen von Guajacol mit 4-Methoxy-benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (OXFORD, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 390). — Nadeln (aus Petroläther). F: 94—96°.

I. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NO_2$ II. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)(NO_2)$

[4-Nitro-2-methoxy-phenyl]-[4-methoxy-benzyl]-äther, 5-Nitro-guaiacol-anisyläther $C_{15}H_{15}O_5N$, Formel I. *B.* Aus 4-Methoxy-benzylchlorid und 5-Nitro-guajacol-kalium in verd. Natronlauge (OXFORD, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 391). — Gelblichbraune Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). Erweicht bei 100° und schmilzt bei 109°. Thermische Analyse des binären Systems mit 4-Nitro-guajacol-anisyläther: O., R.

[5-Nitro-2-methoxy-phenyl]-[4-methoxy-benzyl]-äther, 4-Nitro-guajacol-anisyläther $C_{15}H_{15}O_5N$, Formel II. *B.* Aus 4-Methoxy-benzylchlorid und 4-Nitro-guajacol-kalium in verd. Natronlauge (OXFORD, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 391). — Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 129—130°. Thermische Analyse des binären Systems mit 5-Nitro-guajacol-anisyläther: O., R.

p-Tolyl-[4-acetoxy-benzyl]-äther, p-Kresol-[4-acetoxy-benzyläther] $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Verkochen einer Lösung von diazotiertem p-Tolyl-[4-amino-benzyl]-äther mit Natriumacetat in Eisessig (PUMMERER, PUTTFARCKEN, SCHOPFLOCHER, *B.* **58**, 1818). — Prismen (aus 70%igem Alkohol oder Petroläther). F: 98°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Petroläther. — Liefert beim Verseifen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge oder mit Ammoniak bei 0° p-Kresol und 4-Oxy-benzylalkohol(?).

[4-Methoxy-benzyl]-butyrat, Anisylbutyrat $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (E I 440). Geruchseigenschaften und Verwendung in der Riechstoffindustrie: MÜLLER, *Parfümeur Augsb.* **2**, 43; *C.* **1928** I, 3005.

[4-Methoxy-benzyl]-isobutyrat, Anisylisobutyrat $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. Geruchseigenschaften und Verwendung in der Riechstoffindustrie: MÜLLER, *Parfümeur Augsb.* **2**, 43; *C.* **1928** I, 3005.

Kohlensäure-äthylester-[4-methoxy-benzylester], Äthylanisylcarbonat $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Anis-

alkohol in Chloroform bei Gegenwart von wasserfreiem Pyridin unter Kühlung (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858). — Flüssigkeit von brennendem Geschmack und angenehmem Geruch. Kp_{16}: 166—167°. $n_D^{??}$: 1,5010.

2.6-Dibrom-4-oxy-benzylalkohol $C_7H_6O_2Br_2$, Formel I. *B.* Aus 3.5-Dibrom-phenol und 40%iger Formaldehyd-Lösung in 10%iger Natronlauge (KOHN, WEISSBERG, *M.* **45**, 303). — Krystalle (aus Benzol und etwas Alkohol). F: 180°.

I. $CH_2\cdot OH$, Br, Br, OH II. $CH_2\cdot OH$, NO_2, OH

3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol $C_7H_7O_4N$, Formel II (H 901). *B.* Zur Bildung aus 2-Nitro-phenol, 40%iger Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure (STOERMER, BEHN, *B.* **34** [1901], 2458; BAYER & Co., D.R.P. 136680; *C.* **1902** II, 1439; *Frdl.* **6**, 1301) vgl. FISHMAN, *Am. Soc.* **42**, 2292. Bei der Einw. von durch Einleiten von Bromwasserstoff in 40%ige Formaldehyd-Lösung hergestelltem „Brommethylalkohol" auf 2-Nitro-phenol in Gegenwart von wenig Zinkchlorid (HART, HIRSCHFELDER, *Am. Soc.* **62**, 2683). Die Trennung von gleichzeitig entstandenem 3-Nitro-2-oxy-benzylalkohol erfolgt über die Kaliumsalze (F.). — Liefert bei der Oxydation mit der berechneten Menge Permanganat in wäßr. Kalilauge bei 90—100° 3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd, mit überschüssigem Permanganat 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (F.). Beim Kochen mit 2 Mol Quecksilber(II)-acetat in verd. Alkohol + Essigsäure entsteht 5-Nitro-3-hydroxymercuri-4-oxy-benzylalkohol (HA., HI., *Am. Soc.* **42**, 2683; KHARASCH, *Am. Soc.* **43**, 1203). — Die wäßr. Lösung ist grüngelb und färbt sich auf Zusatz von Alkalilauge rotgelb (LOCK, *B.* **62**, 1185). Die wäßr. Lösung gibt mit Bleiacetat einen zinnoberroten, flockigen, in überschüssigem Bleiacetat oder in Eisessig leicht löslichen Niederschlag (L.). Schwer löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe (L.; vgl. F.). — Kaliumsalz. Löslich in Alkohol (F.).

3-Nitro-4-methoxy-benzylalkohol, 3-Nitro-anisalkohol $C_8H_9O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$ (H 901; E I 440). Nadeln. F: 69° (FISHMAN, *Am. Soc.* **42**, 2300).

Methyl-[3-nitro-4-methoxy-benzyl]-äther $C_9H_{11}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (H 901). *B.* Neben Methyl-[5-nitro-2-methoxy-benzyl]-äther(?) bei längerer Einw. von Natriummethylat-Lösung auf 3-Nitro-benzylidenchlorid und Behandlung des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (KLIEGL, HÖLLE, *B.* **59**, 908). — Liefert beim Kochen mit Eisessig + Bromwasserstoffsäure 3-Nitro-4-methoxy-benzylbromid.

3-Nitro-4-äthoxy-benzylalkohol $C_9H_{11}O_4N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol mit Äthyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FISHMAN, *Am. Soc.* **42**, 2300). Bei der Verseifung von [3-Nitro-4-äthoxy-benzyl]-acetat mit Natriumäthylat-Lösung (KLIEGL, HÖLLE, *B.* **59**, 906). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 66° (F.; KL., H.). Sehr leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform, Aceton, Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol, ziemlich schwer in heißem Benzin, schwer in Wasser (K., H.). — Liefert bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat in wäßrig-alkoholischem Ammoniak 3-Amino-4-äthoxy-benzylalkohol (F.).

Äthyl-[3-nitro-4-äthoxy-benzyl]-äther $C_{11}H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Äthyl-[5-nitro-2-äthoxy-benzyl]-äther und 3-Nitro-benzaldehyd bei längerer Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 3-Nitro-benzylidenchlorid unterhalb 30° oder auf 3-Nitro-benzylidenbromid bei 35—40° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (KLIEGL, HÖLLE, *B.* **59**, 904, 909). Bei der Einw. von alkoh. Alkalilauge auf 3-Nitro-4-äthoxy-benzylbromid (KL., H.). — Gelbliches Öl. Kp_{11}: 183—184°. Krystallisiert nicht beim Abkühlen in Eis-Kochsalz-Mischung. — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und Eisessig 3-Nitro-4-äthoxy-benzylbromid.

[3-Nitro-4-äthoxy-benzyl]-acetat $C_{11}H_{13}O_5N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-4-äthoxy-benzylbromid mit Natriumacetat in Eisessig (KLIEGL, HÖLLE, *B.* **59**, 906). — Farblose Schuppen oder gelbliche Prismen (aus Alkohol oder aus Methanol + Petroläther). F: 46—46,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzin.

[5-Brom-3-nitro-4-oxy-benzyl]-acetat $C_9H_8O_5NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid in warmem Eisessig (KOHN, ROSENFELD, *M.* **46**, 129). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (HLAWATSCH, *M.* **46**, 129). F: 112—114° (korr.). — Kaliumsalz. Rot.

$CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$, Br, NO_2, OH

5-Jod-3-nitro-4-oxy-benzylalkohol $C_7H_6O_4NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln von 5-Nitro-3-hydroxymercuri-4-oxy-benzylalkohol mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (KHARASCH, *Am. Soc.* **43**, 1204). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138°. Löslich in heißem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.

$CH_2\cdot OH$, O_2N, I, OH

3-Nitroso-4-methylmercapto-benzylalkohol (?) $C_8H_9O_2NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3-Nitro-4-methylmercapto-benzaldehyd bei der Reduktion von 2.2'-Dinitro-4.4'-diformyl-diphenyldisulfid mit Natriumsulfid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 50—60° und Behandlung des Reaktionsgemisches mit Dimethylsulfat in der Kälte (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 2425, 2426). — Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 127°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung langsam einen Silberspiegel. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellroter, in alkoh. Kalilauge mit tieforangeroter Farbe.

$CH_2 \cdot OH$ / NO / $S \cdot CH_3$ (?)

[4-Brom-phenyl]-[4-oxy-benzyl]-sulfon, [4-Brom-phenylsulfon]-[4-oxy-phenyl]-methan $C_{13}H_{11}O_3BrS = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Man diazotiert [4-Brom-phenyl]-[4-amino-benzyl]-sulfon unter Druck bei 60—70° und erwärmt die Lösung der erhaltenen Diazoverbindung auf dem Wasserbad (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 148). — Gelbliche Krystalle. F: 194,5°. — **Natriumsalz.** Krystalle.

3. Dioxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_2$.

1. ***2.4-Dioxy-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-resorcin*** $C_8H_{10}O_2$, Formel I (E I 441). *B.* Durch Reduktion von 4-Vinyl-resorcin mit Zinn und Salzsäure (FLOOD, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **50**, 2571). — Prismen (aus Benzol). F: 98,5—99° (FL., N.). — Beim Erhitzen mit Eisessig und Zinkchlorid auf 140° entsteht 5-Äthyl-resacetophenon (WEISS, KRATZ, *M.* **51**, 392). Liefert bei der Einw. von 0,5 Mol Quecksilber(II)-acetat in heißem Eisessig 6-Acetoxymercuri-4-äthyl-resorcin(?); bei der Einw. von 2 Mol Quecksilber(II)-acetat in siedendem Alkohol + Eisessig entsteht das Anhydroderivat der Formel II (Syst. Nr. 2351) (SANDIN, *Am. Soc.* **51**, 481). — Bactericide Wirkung: JOHNSON, LANE, *Am. Soc.* **43**, 359.

I. (C_2H_5, OH, OH) II. ($CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Hg$, O—, Hg^+, OH, C_2H_5) III. (C_2H_5, HO, OH) IV. (C_2H_5, OH, OH) V. (C_2H_5, $O \cdot CH_3$, OH)

2.4-Dimethoxy-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-resorcin-dimethyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf 4-Äthyl-resorcin in 10%iger Natronlauge bei 80° (SKRAUP, BÖHM, *B.* **59**, 1012). — Öl, das sich rasch schwach gelb färbt. Kp_{13}: 113°. — Liefert bei der Einw. auf diazotiertes 2.4-Dinitro-anilin in Eisessig 2'.4'-Dinitro-4.6-dimethoxy-3-äthyl-azobenzol.

2. ***2.5-Dioxy-1-äthyl-benzol, 2-Äthyl-hydrochinon*** $C_8H_{10}O_2$, Formel III.

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Äthyl-hydrochinon (E I 442) mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (ONO, *Helv.* **10**, 51). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 71°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

3. ***3.4-Dioxy-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-brenzcatechin*** $C_8H_{10}O_2$, Formel IV.

4-Oxy-3-methoxy-1-äthyl-benzol, 5-Äthyl-guajacol $C_9H_{12}O_2$, Formel V (H 902). *V.* Im Campheröl (ROCHUSSEN, *J. pr.* [2] **105**, 122). — Flüssigkeit von mildem Geruch, der sowohl an Guajacol als auch an Eugenol erinnert. Kp_5: 95—96°. D^{15}: 1,0757. n_D^{15}: 1,5345. — **Phenylurethan.** F: 107°.

3.4-Dimethoxy-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-veratrol $C_{10}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.4-Dimethoxy-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 115; *C.* **1928** I, 333; BARGER, SILBERSCHMIDT, *Soc.* **1928**, 2925). — Kp_8: 110—112° (B., SI.). — Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid und Eisen(III)-chlorid in Schwefelkohlenstoff 4.5-Dimethoxy-2-äthyl-acetophenon (SH., SA.). Gibt beim Behandeln mit Blausäure und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid anfangs bei 0°, später bei 30° und nachfolgenden Zersetzen erst mit Eis, dann mit Wasserdampf 4.5-Dimethoxy-2-äthyl-benzaldehyd (B., SI.).

4-Methoxy-3-äthoxy-1-äthyl-benzol $C_{11}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)^3(O \cdot CH_3)^4$. *B.* Durch Reduktion von 4-Methoxy-3-äthoxy-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (KONDO, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 49; *C.* **1929** I, 2978). — Kp_5: 107°. — Liefert mit Acetylchlorid 5-Methoxy-4-äthoxy-2-äthyl-acetophenon.

3-Methoxy-4-äthoxy-1-äthyl-benzol $C_{11}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)^3(O \cdot C_2H_5)^4$. *B.* Durch Reduktion von 3-Methoxy-4-äthoxy-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (KONDO, TANAKA, NOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 168; *C.* **1929** I, 1112). — Kp_5: 95°. — Liefert mit Acetylchlorid 4-Methoxy-5-äthoxy-2-äthyl-acetophenon.

4. ***3.5-Dioxy-1-äthyl-benzol, 5-Äthyl-resorcin*** $C_8H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von siedendem Jodwasserstoff-Eisessig auf 3.5-Dimethoxy-1-äthyl-benzol (ASAHINA, IHARA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 12; *C.* **1928** I, 1852). — Benzolhaltige Blättchen (aus Benzol). Schmilzt benzolhaltig bei 72—73°, benzolfrei bei 93°. — Fluoresciert beim Erwärmen mit Alkalilauge und Chloroform grünlich. Gibt mit Vanillin und Salzsäure eine rote Färbung. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung.

C_2H_5 / HO· / ·OH

3.5-Dimethoxy-1-äthyl-benzol, 5-Äthyl-resorcin-dimethyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dimethoxy-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (ASAHINA, IHARA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 12; *C.* **1928** I, 1852). — Kp_{10}: 95—105°.

5. ***2-Oxy-1-[α-oxy-äthyl]-benzol, Methyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol, 2-Oxy-α-phenäthylalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

2-Methoxy-1-[α-oxy-äthyl]-benzol, Methyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol, 2-Methoxy-α-phenäthylalkohol $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (H 903). Kp_{17}: 128° (STEDMAN, STEDMAN, *Soc.* **1929**, 613).

6. ***3-Oxy-1-[α-oxy-äthyl]-benzol, Methyl-[3-oxy-phenyl]-carbinol, 3-Oxy-α-phenäthylalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

3-Methoxy-1-[α-oxy-äthyl]-benzol, Methyl-[3-methoxy-phenyl]-carbinol, 3-Methoxy-α-phenäthylalkohol $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (H 903). Darstellung aus 3-Methoxy-benzaldehyd und Methylmagnesiumjodid: STEDMAN, STEDMAN, *Soc.* **1929**, 611. — Viscose Flüssigkeit. $Kp_{14,5}$: 133°.

3-Methoxy-1-[β-nitro-α-oxy-äthyl]-benzol, Nitromethyl-[3-methoxy-phenyl]-carbinol $C_9H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Einw. von Nitromethan auf 3-Methoxy-benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung unter Eiskühlung (GULLAND, VIRDEN, *Soc.* **1929**, 1795). — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid und Eisessig ω-Nitro-3-methoxy-styrol.

7. ***4-Oxy-1-[α-oxy-äthyl]-benzol, Methyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol, 4-Oxy-α-phenäthylalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

4-Methoxy-1-[α-oxy-äthyl]-benzol, Methyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol, 4-Methoxy-α-phenäthylalkohol $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (H 903). *B.* Entsteht aus 4-Methoxy-acetophenon bei der Reduktion mit Magnesium in siedendem Methanol (ZECHMEISTER, ROM, *A.* **468**, 125) oder, neben 4-Äthyl-anisol, bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Aceton bei etwa 17° (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 300). — Darstellung aus Anisaldehyd und Methylmagnesiumjodid: STEDMAN, STEDMAN, *Soc.* **1929**, 611, 613. — Kp_{760}: ca. 310° (korr.) (Z., R.)[1]; Kp_{13}: 110° (STOBBE, TOEPFER, *B.* **57**, 484 Anm. 6). — Gibt bei der Autoxydation 4-Methoxy-acetophenon (STO., T.). Reagiert in der Kälte oder bei kurzem Erhitzen nicht mit Phenylisocyanat; bei stärkerem Erhitzen entsteht Diphenylharnstoff (STR., GR.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine beständige rote Färbung (Z., R.).

4-Oxy-1-[β-chlor-α-oxy-äthyl]-benzol, Chlormethyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol $C_8H_9O_2Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Phenol und Chloracetal in Eisessig + konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (HINSBERG, D.R.P. 364039; *C.* **1923** II, 912; *Frdl.* **14**, 1280). — Hochschmelzendes krystallinisches Pulver. Löslich in Alkohol, Eisessig und Natronlauge. — Zersetzt sich bei 130° unter Abspaltung von Salzsäure.

4-Oxy-1-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-benzol, Trichlormethyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol $C_8H_7O_2Cl_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Bei 6-wöchiger Einw. von gepulvertem Kaliumcarbonat auf eine erkaltete, noch flüssige Schmelze von Chloralhydrat und Phenol (PAULY, SCHANZ, *B.* **56**, 981). — Nadeln von schwach bitterem Geschmack (aus Wasser). F: 87°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, schwerer in Wasser, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Wird durch kalte Salpetersäure nitriert, durch heiße Salpetersäure zu Pikrinsäure oxydiert. Liefert mit konz. Schwefelsäure einen in Wasser unlöslichen kreidigen Niederschlag. Kondensiert sich in Eisessig-Schwefelsäure mit einem weiteren Mol Phenol zu 2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

4-Methoxy-1-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-benzol, Trichlormethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol $C_9H_9O_2Cl_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ (H 904). Liefert bei der Einw. von verd. Alkalien 50% Anisaldehyd und 28% 4-Methoxy-mandelsäure (HÉBERT, *Bl.* [4] **27**, 52).

[1]) **Druckfehler im Original statt 210°?**

4-Acetoxy-1-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-benzol, Trichlormethyl-[4-acetoxy-phenyl]-carbinol $C_{10}H_9O_3Cl_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von Trichlormethyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PAULY, SCHANZ, *B.* **56**, 982). — Nadeln (aus Benzol). F: 173°. Unlöslich in kalter Alkalilauge.

8. ***2-Oxy-1-[β-oxy-äthyl]-benzol, 2-Oxy-β-phenäthylalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

2-Methoxy-1-[β-oxy-äthyl]-benzol, 2-Methoxy-β-phenäthylalkohol $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Äthylenchlorhydrin auf 2-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther (SHOESMITH, CONNOR, *Soc.* **1927**, 2233). — Kp_{11}: 130—131°. — Liefert mit Phosphorpentabromid in Benzol unter Eiskühlung 5-Brom-2-methoxy-β-phen-äthylbromid.

9. ***3-Oxy-1-[β-oxy-äthyl]-benzol, 3-Oxy-β-phenäthylalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

3-Methoxy-1-[β-oxy-äthyl]-benzol, 3-Methoxy-β-phenäthylalkohol $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SHOESMITH, CONNOR, *Soc.* **1927**, 2234). — Kp_{12}: 135—137°. — Liefert bei der Einw. von überschüssigem Phosphorpentabromid in der Kälte 6-Brom-3-methoxy-β-phenäthylbromid.

10. ***4.1²-Dioxy-1-äthyl-benzol, 4-Oxy-1-[β-oxy-äthyl]-benzol, 4-Oxy-β-phenäthylalkohol, Tyrosol*** $C_8H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 906; E I 443). *B.* Aus l-Tyrosin durch Einw. von Essigbakterien (MIYAJI, *H.* **184**, 157), in geringer Menge bei der Einw. von Bact. lactis aerogenes (HIRAI, *Acta Sch. med. Univ. Kyoto* **2**, 428; *C.* **1920** III, 488). Zur Bildung aus Tyrosin bei der Hefegärung (H 906; E I 443) vgl. auch EHRLICH, *Bio. Z.* **182**, 253. Entsteht auch bei der Vergärung von Casein durch Bacillus mesentericus vulgatus (GRIMMER, WIEMANN, *Forschg. Milchwirtsch. Molkereiw.* **1**, 2, 14; *C.* **1921** I, 775). Bei der Einw. von Aspergillus oryzae und anderen Pilzen auf tyrosinhaltige Eiweißstoffe (YUKAWA, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* **5**, 291; *C.* **1925** I, 1499). — *Darst.* Man läßt eine Lösung gleicher Mengen 4-Amino-β-phenäthylalkohol-hydrochlorid und Natrium-nitrit in der 50fachen Menge Wasser allmählich in auf 90° erwärmte Kupfersulfat-Lösung einlaufen und erhitzt ½ Stunde auf dem Wasserbad (FERBER, *B.* **62**, 190). — Krystalle. F: 92—93° (FE.). — Zur Oxydation durch Kartoffelfermente vgl. ONSLOW, ROBINSON, *Biochem. J.* **19**, 421.

4-Methoxy-1-[β-oxy-äthyl]-benzol, 4-Methoxy-β-phenäthylalkohol $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 906; E I 443). F: 24°; Kp_{11}: 138—140° (SHOESMITH, CONNOR, *Soc.* **1927**, 2234). — Liefert bei der Einw. von 1 Mol Phosphorpentabromid in der Kälte 4-Methoxy-β-phenäthylbromid; bei Anwendung von überschüssigem Phosphorpentabromid entsteht 3-Brom-4-methoxy-β-phenäthylbromid.

4-Methoxy-1-[β-methoxy-äthyl]-benzol, 2-Methoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-äthan, Methyl-[4-methoxy-β-phenäthyl]-äther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-benzylbromid und Methyl-brommethyl-äther bei der Einw. von Natrium in Äther, neben 4.4'-Dimethoxy-dibenzyl (SPÄTH, SOBEL, *M.* **41**, 85). Durch Hydrierung von β-Methoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in wäßr. Natriumacetat-Lösung (SP., S., *M.* **41**, 89). — Kp_{12}: 119—121°; Kp_{14}: 121—123°. — Liefert beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° 4-Oxy-β-phenäthylbromid.

11. ***[α.β-Dioxy-äthyl]-benzol, Phenyl-äthylenglykol, 1.2-Dioxy-1-phenyl-äthan, 1-Phenyl-äthandiol-(1.2), Styrolenalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 907; E I 444). *B.* Beim Erwärmen von in Benzol gelöstem 2.5-Diphenyl-1.4-dioxan mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (LEWIS, NIERENSTEIN, RICH, *Am. Soc.* **47**, 1731). — Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 228.

Borsäure-[phenyläthylenester], Phenylglykolborsäure $C_8H_9O_3B = C_6H_5 \cdot HC{<}^{CH_2 \cdot O}_{O}{>}B \cdot OH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Einw. von Kalilauge auf Phenyläthylenglykol und Borsäure in wäßr. Lösung (HERMANS, *Z. anorg. Ch.* **142**, 107). — $KC_8H_8O_3B + 4H_2O$. Krystalle. Das 4. Mol H_2O wird erst beim Erhitzen im Vakuum auf 140° abgegeben.

α-Phenyl-äthylenglykol-α'-äthyläther, β-Oxy-β-phenyl-diäthyläther, 1-Oxy-2-äthoxy-1-phenyl-äthan $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 907; E I 444). Zur Bildung nach SPÄTH (*M.* **36**, 7) vgl. a. DETOEUF, *Bl.* [4] **31**, 177.

α-Phenyl-äthylenglykol-diäthyläther, 1.2-Diäthoxy-1-phenyl-äthan $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (E I 444). Kp_{14-15}: 114—114,5°; D_4^{20}: 0,9584; n_D^{20}: 1,4833 (DUFRAISSE, CHAUX, *Bl.* [4] **39**, 920). — Sehr beständig gegen Hitze und gegen Alkohol abspaltende Mittel wie Zinkchlorid oder Acetylchlorid + Pyridin.

Phenyläthylendirhodanid, 1.2-Dirhodan-1-phenyl-äthan, Styroldirhodanid $C_{10}H_8N_2S_2 = C_6H_5\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$ (H 908). *B.* Durch Umsetzung von Styrol mit Rhodan in Tetrachlorkohlenstoff (KAUFMANN, LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 143; *C.* **1923** III, 612; K., D.R.P. 404175; *C.* **1925** I, 295; *Frdl.* **14**, 369) oder in Benzol unter Belichtung (SÖDERBÄCK, *A.* **443**, 154) oder mit Natriumrhodanid und Brom in 96%iger Essigsäure unter Kühlung (K., OEHRING, *B.* **59**, 193; I. G. Farbenind., D.R.P. 484360; *Frdl.* **16**, 434). — Krystalle (aus Wasser). F: 101° (K., OE.; K., L.).

12. ***3.4-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol, 3.4-Dioxy-o-xylol, 3.4-Dimethyl-brenzcatechin*** $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2^{1.2}C_6H_2(OH)_2^{3.4}$. Vgl. Nr. 25, S. 891.

13. ***3.5-Dioxy-o-xylol, 4.5-Dimethyl-resorcin*** $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$.

4-Chlor-3.5-dioxy-o-xylol $C_8H_9O_2Cl$, Formel I. *B.* Bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 2.3.4-Trichlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (HINKEL, *Soc.* **125**, 1850). — Plättchen (aus verd. Alkohol). F: 123°.

I. (CH₃, ·CH₃, HO·, ·OH, Cl) II. (CH₂·OH, ·CH₃, OH) III. (CH₂·OH, Br·, ·CH₃, OH) IV (CH₃, ·OH, HO·, ·CH₃) V. (CH₃, Br·, ·OH, HO·, ·CH₃, Br) VI. (CH₃, HO·, ·CH₃, OH)

14. ***4.1¹-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol, 4-Oxy-2-methyl-1-oxymethyl-benzol, 4-Oxy-2-methyl-benzylalkohol*** $C_8H_{10}O_2$, Formel II (H 909). Gibt mit Vinylbromid bei Gegenwart von Natronlauge auf dem Wasserbad einen öligen, an der Luft trocknenden Äther (MELAMID, D.R.P. 352003; *C.* **1922** IV, 157; *Frdl.* **14**, 657).

6-Brom-4-oxy-2-methyl-benzylalkohol $C_8H_9O_2Br$, Formel III. *B.* Durch Einw. von Formaldehyd-Lösung auf 5-Brom-m-kresol in 10%iger Natronlauge (KOHN, WEISSBERG, *M.* **45**, 302). — Krystalle (aus Benzol und etwas Alkohol). F: 154°.

15. ***1.2-Bis-oxymethyl-benzol, ω.ω'-Dioxy-o-xylol, o-Xylylenglykol, Phthalalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(CH_2\cdot OH)_2$.

ω-Oxy-ω'-äthoxy-o-xylol, 2-Äthoxymethyl-benzylalkohol, o-Xylylenglykol-monoäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von 2-Äthoxymethyl-benzylamin mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* **56**, 2148). — Öl von schwachem Geruch. Kp_{16}: 146°.

ω-Oxy-ω'-phenoxy-o-xylol, 2-Phenoxymethyl-benzylalkohol, o-Xylylenglykol-monophenyläther $C_{14}H_{14}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenoxymethyl-benzylamin durch Umsetzung mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* **56**, 2146). — Krystallmasse. F: 50°. Kp_{15}: ca. 216°.

16. ***2.5-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol, 2.5-Dioxy-m-xylol, 2.6-Dimethyl-hydrochinon*** $C_8H_{10}O_2$, Formel IV (H 911). *B.* Beim Kochen von 3.4-Dimethyl-chinol (Syst. Nr. 741) mit verd. Schwefelsäure (FICHTER, RINDERSPACHER, *Helv.* **10**, 44).

4.6-Dibrom-2.5-dioxy-m-xylol $C_8H_8O_2Br_2$, Formel V. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-benzochinon-(1.4) in wenig Alkohol mit einer starken wäßrigen Lösung von schwefliger Säure (KOHN, FELDMANN, *M.* **49**, 172). — Prismen (aus Benzol und wenig Alkohol). Verkohlt gegen 180°.

4.6-Dibrom-2.5-dimethoxy-m-xylol $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (KOHN, FELDMANN, *M.* **49**, 172). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116°. Kp_{741}: 309—311°.

17. ***4.5-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol, 4.5-Dioxy-m-xylol, 3.5-Dimethyl-brenzcatechin*** $C_8H_{10}O_2$, Formel VI.

3.3'-Dichlor-6.6'-dioxy-2.4.2'.4'-tetramethyl-diphenylsulfid, p-Chlor-symm.-m-xylenolsulfid $C_{16}H_{16}O_2Cl_2S$, Formel VII auf S. 889. *B.* Durch Einw. von Schwefeldichlorid auf 2-Chlor-5-oxy-m-xylol in Chloroform (LESSER, GAD, *B.* **56**, 975). — Nadeln (aus Eisessig). F: 214—215° (korr.). Sehr schwer löslich in Chloroform, leichter in heißem

Eisessig und in Xylol. — Liefert mit 2 Mol Brom in Eisessig oder in alkoh. Kalilauge 3.3'-Dichlor-5.5'-dibrom-6.6'-dioxy-2.4.2'.4'-tetramethyl-diphenylsulfid, mit überschüssigem Brom in alkoh. Kalilauge Dehydro-4-chlor-2-brom-symm.-m-xylenolsulfid (Syst. Nr. 2745) und geringe Mengen 4-Chlor-2.6-dibrom-symm.-m-xylenol (L., G., *B.* **56**, 975). — Natrivmsalz. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (L., G., *B.* **56**, 975). — Kaliumsalz $KC_{16}H_{15}O_2Cl_2S$. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (L., G., *B.* **56**, 975), sehr leicht löslich in Methanol (L., G., *B.* **58**, 2557). Wird durch Wasser sofort hydrolysiert (L., G., *B.* **58**, 2557).

3.4'-Dichlor-5.2'-dibrom-6-oxy-6'-mercapto-2.4.3'.5'-tetramethyl-diphenyläther $C_{16}H_{14}O_2Cl_2Br_2S$, Formel VIII. Zur Konstitution vgl. Warren, Smiles, *Soc.* **1930**, 958; McClement, Sm., *Soc.* **1937**, 1018. — *B.* Durch Reduktion von in Benzol gelöstem Dehydro-4-chlor-2-brom-symm.-m-xylenol-sulfid (Syst. Nr. 2745) mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (Lesser, Gad, *B.* **56**, 976). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 177° (korr.) (L., G.). Leicht löslich in Benzol und Äther, löslich in verd. Natronlauge (L., G.). — Beim Kochen mit verd. Natronlauge erhält man 3.3'-Dichlor-5.5'-dibrom-6.6'-dioxy-2.4.2'.4'-tetramethyl-diphenylsulfid(?) (L., G.). Liefert bei der Oxydation mit Brom in alkal. Lösung das Ausgangsmaterial zurück (L., G.). Beim Behandeln mit äther. Jodlösung unter Zusatz von Natriumdicarbonat entsteht das entsprechende Disulfid (s. u.) (L., G.).

VII. VIII. IX.

3.3'-Dichlor-5.5'-dibrom-6.6'-dioxy-2.4.2'.4'-tetramethyl-diphenylsulfid, p-Chlor-o-brom-m-xylenolsulfid $C_{16}H_{14}O_2Cl_2Br_2S$, Formel IX. *B.* Aus 3.3'-Dichlor-6.6'-dioxy-2.4.2'.4'-tetramethyl-diphenylsulfid durch Einw. der berechneten Menge Brom in Eisessig oder in alkoh. Kalilauge (Lesser, Gad, *B.* **56**, 975). Entsteht vermutlich auch aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit verd. Natronlauge (L., G., *B.* **56**, 976). — Nadeln (aus Eisessig). F: 215—216° (korr.). — Liefert bei der Einw. von Brom in verd. Natronlauge Dehydro-4-chlor-2-brom-symm.-m-xylenolsulfid (Syst. Nr. 2745) und geringe Mengen 4-Chlor-2.6-dibrom-symm.-m-xylenol. — Natriumsalz. Sehr schwer löslich.

3.3'-Dichlor-5.5'-dibrom-6.6'-bis-[3-chlor-5-brom-6-oxy-2.4-dimethyl-phenoxy]-2.4.2'.4'-tetramethyl-diphenyldisulfid $C_{32}H_{26}O_4Cl_4Br_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3.4'-Dichlor-5.2'-dibrom-6-oxy-6'-mercapto-2.4.3'.5'-tetramethyl-diphenyläther (s. o.) mit äther. Jodlösung unter Zusatz von Natriumdicarbonat-Lösung (Lesser, Gad, *B.* **56**, 976). — Gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 127° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol.

2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylsulfid, m-Xylenolsulfid $C_{16}H_{18}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Schwefeldichlorid auf asymm. m-Xylenol in Schwefelkohlenstoff (Lesser, Gad, *B.* **56**, 978). — Fast farblose Prismen (aus Petroläther). F: 96—98° (korr.). Löst sich in warmer verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe. — Die alkal. Lösung gibt mit Kaliumferricyanid einen gelbgrünen Niederschlag.

18. ***4.6-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol, 4.6-Dioxy-m-xylol, 4.6-Dimethyl-resorcin, m-Xylorcin*** $C_8H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 912). Zur Bildung aus diazotiertem 6-Amino-4-oxy-m-xylol durch Verkochen in verd. Schwefelsäure (H 912) vgl. Robertson, Robinson, *Soc.* **1927**, 2202. — Tafeln (aus Benzol). F: 124—125° (R., R.). — Über die Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung vgl. Francis, *Am. Soc.* **48**, 1635.

19. ***4.3¹-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol, 4-Oxy-1-methyl-3-oxymethyl-benzol, 6-Oxy-3-methyl-benzylalkohol,*** p-Homosaligenin $C_8H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 914). *B.* Bei der Hydrierung von 5-Methyl-salicylaldehyd bei Gegenwart von Platinoxyd und wenig Eisen(II)-chlorid in Alkohol bei 1,5 Atm. Druck (Adams, Sloan, Taylor, *Am. Soc.* **45**, 2420). — Gibt mit Allylbromid bei Gegenwart von Natronlauge auf dem Wasserbad einen öligen, an der Luft trocknenden Äther (Melamid, D.R.P. 352003; *C.* **1922** IV, 157; *Frdl.* **14**, 657).

20. ***1.3-Bis-oxymethyl-benzol, ω.ω'-Dioxy-m-xylol, m-Xylylenglykol*** $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot OH)_2$.

ω-Oxy-ω'-äthoxy-m-xylol, 3-Äthoxymethyl-benzylalkohol, m-Xylylenglykol-monoäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von 3-Äthoxymethyl-benzylamin mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 238). — Kp_{11}: 140—142°.

1.3-Bis-phenoxymethyl-benzol, m-Xylylenglykol-diphenyläther $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus m-Xylylenbromid und 2 Mol Phenol in Natriumäthylat-Lösung (REINDEL, SIEGEL, *B.* **56**, 1555). — Blättchen (aus Alkohol). F: 71—76°. Leicht löslich in kaltem Benzol, Eisessig und Aceton, schwerer in Alkohol und Ligroin.

m-Xylylenglykol-bis-[3-nitro-phenyläther] $C_{20}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus m-Xylylenbromid durch Einw. von 2 Mol 3-Nitro-phenol in alkoh. Natriumäthylat-Lösung bei 50—60° (REINDEL, SIEGEL, *B.* **56**, 1556). — Nadeln (aus starker Essigsäure). F: 100—102°. Schwerer löslich als m-Xylylenglykol-diphenyläther.

m-Xylylenglykol-bis-[2-methoxy-phenyläther] $C_{22}H_{22}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus m-Xylylenbromid, Guajacol und Natriumäthylat in Alkohol + Benzol (REINDEL, SCHUBERTH, *B.* **57**, 370). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 115°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Äther und Ligroin.

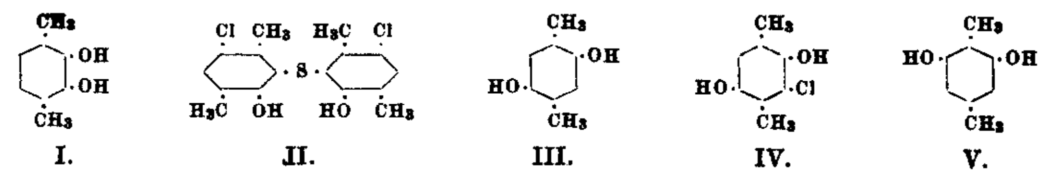
m-Xylylenglykol-bis-[4-methoxy-phenyläther] $C_{22}H_{22}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus m-Xylylenbromid, Hydrochinon-monomethyläther und Natriumäthylat in Alkohol + Benzol (REINDEL, SCHUBERTH, *B.* **57**, 370). — Blättchen. F: 128°.

ω.ω'-Bis-phenylmercapto-m-xylol, m-Xylylen-bis-phenylsulfid $C_{20}H_{18}S_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus m-Xylylenbromid durch Einw. von Thiophenol in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (REINDEL, SIEGEL, *B.* **56**, 1556). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 78—82°. Leicht löslich in kaltem Benzol und Aceton, schwer in Alkohol und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumdichromat und verd. Schwefelsäure im Rohr auf 170—180° m-Xylylen-bis-phenylsulfon, Phenyl-[3-carboxy-benzyl]-sulfon und geringe Mengen Isophthalsäure.

ω.ω'-Bis-phenylsulfon-m-xylol, m-Xylylen-bis-phenylsulfon $C_{20}H_{18}O_4S_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von m-Xylylen-bis-phenylsulfid mit Natriumdichromat und verd. Schwefelsäure im Rohr auf 170—180° REINDEL, SIEGEL, *B.* **56**, 1556). — Säulen (aus Essigsäure). F: 163—165°.

21. ***2.3-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol, 2.3-Dioxy-p-xylol, 3.6-Dimethyl-brenzcatechin*** $C_8H_{10}O_2$, Formel I. Vgl. Nr. 25, S. 891.

3.3'-Dichlor-6.6'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylsulfid, Chlor-p-xylenol-sulfid $C_{16}H_{16}O_2Cl_2S$, Formel II. *B.* Aus 5-Chlor-2-oxy-p-xylol durch Einw. von Schwefeldichlorid in Schwefelkohlenstoff (LESSER, GAD, *B.* **56**, 977). — Nadeln (aus Eisessig). F: 180° bis 181° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig. Löst sich in warmer verdünnter Natronlauge; aus dieser Lösung fällt Kaliumferricyanid einen gelbroten Niederschlag.



22. ***2.5-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol, 2.5-Dioxy-p-xylol, 2.5-Dimethyl-hydrochinon, p-Xylohydrochinon*** $C_8H_{10}O_2$, Formel III (H 915; E I 446). *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 2-Azido-p-xylol mit Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BAMBERGER, *A.* **443**, 201). Tritt infolge intermediärer Bildung von 2.4-Dimethyl-chinol beim Kochen von 4-Azido-m-xylol mit verd. Schwefelsäure (BAMBERGER, BRUN, *Helv.* **6**, 937) sowie bei der elektrolytischen Oxydation von 4-Oxy-m-xylol (FICHTER, MEYER, *Helv.* **8**, 82) und 4-Amino-m-xylol (FI., MÜLLER, *Helv.* **8**, 295) auf (vgl. BA., BRADY, *B.* **33** [1900], 3652). Entsteht ferner neben anderen Produkten aus 2-Hydroxylamino-p-xylol beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (M. BAUM, Dissert. [Zürich 1899], S. 30). Aus p-Xylochinon durch Einw. von gärender Hefe (NEUBERG, SIMON, *Bio. Z.* **171**, 258) oder von Glucose vergärenden Colibakterien (N., S., *Bio. Z.* **190**, 228). — Sublimationsdruck zwischen 58,7° (0,27×10^{-3} mm) und 88,0° (5,5×10^{-3} mm): COOLIDGE, COOLIDGE, *Am. Soc.* **49**, 102. Oxydations-Reduktions-Potential der Systeme p-Xylohydrochinon + Toluchinon

und p-Xylohydrochinon + p-Xylochinon in 0,1 n-Salzsäure bei 25,4—25,6°: BIILMANN, JENSEN, PEDERSEN, *Soc.* **127**, 204; des Systems p-Xylohydrochinon + p-Xylochinon in 0,1 n-Salzsäure und in alkoh. Salzsäure verschiedener Konzentration bei 0° und 25°: CONANT, FIESER, *Am. Soc.* **45**, 2199. — Bactericide Wirkung: COOPER, FORSTNER, *Biochem. J.* **18**, 944; *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 94 T; *C.* **1926** II, 239.

2-Oxy-5-äthoxy-p-xylol, p-Xylohydrochinon-monoäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 915). *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 2-Azido-p-xylol mit Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BAMBERGER, *A.* **443**, 202). — Krystalle (aus Petroläther). F: 81,5—82°.

2.5-Diäthoxy-p-xylol, p-Xylohydrochinon-diäthyläther $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 915). *B.* Aus 4-Azido-m-xylol beim Behandeln mit Alkohol und konz. Schwefelsäure, neben anderen Produkten (BAMBERGER, BRUN, *Helv.* **7**, 112; BAMBERGER, BRUN, HARTMANN, *Helv.* **7**, 130). — Tafeln (aus Petroläther oder Alkohol). F: 106—107°.

3-Chlor-2.5-dioxy-p-xylol, Chlorxylohydrochinon $C_8H_9O_2Cl$, Formel IV auf S. 890 (H 916; E I 446). Krystalle (aus Chloroform). F: 152—153° (BIILMANN, JENSEN, PEDERSEN, *Soc.* **127**, 207). Oxydations-Reduktions-Potential des Systems mit p-Xylochinon in 0,1 n-Salzsäure bei 25,4°: B., J., P.

23. ***2.6-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol, 2.6-Dioxy-p-xylol, 2.5-Dimethyl-resorcin, p-Xylorcin, β-Orcin*** $C_8H_{10}O_2$, Formel V auf S. 890 (H 918). *B.* Beim Kochen von 2.6-Dioxy-4-methyl-benzaldehyd (Atranol; Syst. Nr. 775) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (PFAU, *Helv.* **9**, 664). Aus 4.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzoesäure-methylester beim Behandeln mit alkoholischer oder wäßriger Alkalilauge sowie mit Barytwasser, Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure (WALBAUM, ROSENTHAL, *B.* **57**, 772; PFAU, *Helv.* **9**, 661). — Nadeln (aus Benzol). F: 158—159° (W., R.), 158—159,5° (PF.). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine gelbliche, in wäßr. Lösung eine grünliche Färbung, beim Erwärmen einen Niederschlag (PF.).

2-Oxy-6-methoxy-p-xylol, β-Orcin-monomethyläther $C_9H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel (E I 446). Dem H 918 als β-Orcin-monomethyläther beschriebenen Produkt von HERZIG, WENZEL (*M.* **27** [1906], 799) kommt eine andere Konstitution zu (PFAU, *Helv.* **11**, 867). — *B.* β-Orcin-monomethyläther entsteht beim Erhitzen von Rhizoninsäure mit Kupferpulver auf 200° (PFAU, *Helv.* **11**, 873). — Nadeln (aus Wasser). F: 67,5° bis 68°. Kp_{10}: 135—138°. Besitzt einen an Orcinmonomethyläther erinnernden Geruch. — Liefert bei der Einw. von Zinkcyanid und Chlorwasserstoff in trocknem Benzol in der Kälte und nachfolgendem Behandeln mit Aluminiumchlorid bei 40° 6-Oxy-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd und wenig 4-Oxy-6-methoxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd.

CH_3
HO· ⟨ring⟩ ·O·CH_3
CH_3

24. ***1.4-Bis-oxymethyl-benzol, ω.ω'-Dioxy-p-xylol, p-Xylylenglykol, Terephthalalkohol*** $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(CH_2\cdot OH)_2$ (H 919; E I 446). *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Brom-benzylalkohol bei aufeinanderfolgender Einw. von Magnesium und Paraformaldehyd auf 1.4-Dibrom-benzol in absol. Äther (ZIEGLER, TIEMANN, *B.* **55**, 3414). Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Terephthaldehyd mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* **33** [1912], 1007).

ω-Oxy-ω'-äthoxy-p-xylol, 4-Äthoxymethyl-benzylalkohol, p-Xylylenglykol-monoäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 919). *B.* Aus 4-Äthoxymethyl-benzylamin durch Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 235). — Kp_{18}: 152°.

ω-Oxy-ω'-phenoxy-p-xylol, 4-Phenoxymethyl-benzylalkohol, p-Xylylenglykol-monophenyläther $C_{14}H_{14}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 234). — F: 106°. Kp_{12}: 215—220°.

ω.ω'-Diphenoxy-p-xylol, p-Xylylenglykol-diphenyläther $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4(CH_2\cdot O\cdot C_6H_5)_2$. F: 142° (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 233). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° Phenol und höhermolekulare Zersetzungsprodukte.

25. ***Dioxy-Verbindung*** $C_8H_{10}O_2$ ***aus Steinkohlenurteer*** [vielleicht 3.4 (oder 3.6)-Dimethyl-brenzcatechin]. *V.* In nordamerikanischem Steinkohlenurteer; Isolierung erfolgt durch Extraktion mit wäßr. Borax-Lösung (BURKE, CAPLAN, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 37; *C.* **1927** II, 1110). — Erstarrt nicht bei —20°. Kp: 253° (korr.); Kp_3: 116—117°. D_4^{20}: 1,1426. n_D: 1,5609. — Die wäßr. Lösung färbt sich an der Luft rot. Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid ein öliges Produkt.

4. Dioxy-Verbindungen $C_9H_{12}O_2$.

1. ***2.3-Dioxy-1-propyl-benzol, 3-Propyl-brenzcatechin*** $C_9H_{12}O_2$, Formel I (E I 447). *B.* Durch Reduktion von 2.3-Dioxy-1-allyl-benzol mit Wasserstoff und Platinschwarz (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 269; *C.* **1926** I, 3144). — Zur Reizwirkung auf die Haut vgl. TOYOMA bei MAJIMA, *B.* **55**, 212.

2. ***2.4-Dioxy-1-propyl-benzol, 4-Propyl-resorcin*** $C_9H_{12}O_2$, Formel II (E I 447). Zur Bildung durch Reduktion von 4-Propionyl-resorcin mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (E I 447) vgl. a. SHARP & DOHME, D.R.P. 489117; *Frdl.* **16**, 2867. — Die aus Benzol erhaltenen Krystalle schmelzen bei 82—83° (JOHNSON, LANE, *Am. Soc.* **43**, 357), 81—82° (DOHME, COX, MILLER, *Am. Soc.* **48**, 1692 Anm. a). Kp_{6-7}: 158—159° (SH. & D., D.R.P. 489117). — Gibt mit Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupfer(I)-chlorid 4.6-Dioxy-3-propyl-benzaldehyd (SONN, *B.* **54**, 774). — Bactericide Wirkung: J., L., *Am. Soc.* **43**, 359; D., C., M., *Am. Soc.* **48**, 1689.

I. $CH_2\cdot C_2H_5$, ·OH, ·OH II. $CH_2\cdot C_2H_5$, ·OH, OH III. $CH_2\cdot C_2H_5$, ·OH, OH IV. $CH_2\cdot C_2H_5$, $\cdot O\cdot CH_3$, OH

3. ***3.4-Dioxy-1-propyl-benzol, 4-Propyl-brenzcatechin*** $C_9H_{12}O_2$, Formel III (H 920; E I 447). *B.* Durch Hydrierung von Eugenol in Gegenwart von Palladium-Tierkohle und Kochen des Reaktionsprodukts mit Jodwasserstoffsäure (SPÄTH, QUIETINSKY, *B.* **60**, 1888). Durch Erhitzen von Dihydrosafrol mit Salzsäure (D: 1,19) bei Gegenwart von Resorcin im Rohr auf 125° oder mit Methylmagnesiumjodid auf 130° und nachfolgendes Kochen des Reaktionsprodukts mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) (SP., QU.). Die Reinigung erfolgt über das Bleisalz (SP., QU.). — F: 60° (SP., QU.). — Ruft auf der Haut Entzündung hervor (TOYOMA bei MAJIMA, *B.* **55**, 212). — Bleisalz. Schwer löslich in Wasser (SP., QU.).

4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol, 5-Propyl-guajacol, Dihydroeugenol, Dihydroisoeugenol, Cörulignol $C_{10}H_{14}O_2$, Formel IV (H 920; E I 447). *B.* Zur Bildung beim Hydrieren von Isoeugenol bei Gegenwart von Nickel (E I 447) vgl. a. FICHTER, CHRISTEN, *Helv.* **8**, 334; zur Bildung durch Hydrierung von Eugenol in Gegenwart eines Palladiumkatalysators (E I 447) vgl. noch CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 96. Entsteht ferner beim Erhitzen von Eugenol mit Tetralin in Gegenwart von Palladiumschwarz auf 115—120° (AKABORI, SUZUKI, *Pr. Acad. Tokyo* **5**, 255; *C.* **1929** II, 2033). Bildung aus 3.4-Methylendioxy-1-propyl-benzol s. im folgenden Artikel. — Kp_{12}: 128—130° (F., CH.); Kp_{15}: 128°; Kp_{752}: 249—250° (CL., T.). D_{15}^{15}: 1,0440 (CL., T.). Löslich in verd. Natronlauge; mit starker Natronlauge entsteht ein krystallines Salz (CL., T.). — Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in Natriumdicarbonat-Lösung an einer Bleidioxyd-Anode bei 40—50° ein Dioxy-dimethoxy-dipropyl-diphenyl (Syst. Nr. 597) und viel Harz (F., CH.). Gibt in alkoh. Lösung auch mit Kalkwasser eine Blaufärbung (BORDAS, TOUPLAIN, *C. r.* **176**, 1328). — Phenylurethan. F: 117,5—118° (CLAISEN, TIETZE).

3-Oxy-4-methoxy-1-propyl-benzol, 4-Propyl-guajacol, Dihydrochavibetol $C_{10}H_{14}O_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)^3(O\cdot CH_3)^4$. *B.* Durch Hydrierung von 3-Oxy-4-methoxy-1-propenyl-benzol oder von 3-Oxy-4-methoxy-1-allyl-benzol in Gegenwart von Palladium oder verschiedenen Nickelkatalysatoren in alkoh. Lösung (J. D. RIEDEL, D.R.P. 459309; *C.* **1928** II, 1619; *Frdl.* **16**, 2902). Man erhitzt 3.4-Methylendioxy-1-propyl-benzol mit Natriummethylat-Lösung unter Druck auf 140—150°, methyliert das Reaktionsprodukt mit Dimethylsulfat in Natronlauge und kocht das Methylierungsprodukt in wäßrig-alkoholischer Salzsäure; man trennt von gleichzeitig entstandenem 4-Oxy-3-methoxy-1-propylbenzol durch Ausfrieren (J. D. R., D.R.P. 459309). — Blättchen (aus Hexahydrotoluol). F: 26°.

3-Oxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol, Dihydrosafroeugenol $C_{11}H_{16}O_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)^3(O\cdot C_2H_5)^4$. *B.* Bei der Reduktion von Isosafroeugenol (S. 918) mit Natrium und Alkohol (KAFUKU, *Acta phytoch.* **2**, 118; *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 521, S. 1; *C.* **1926** I, 69). Durch Hydrierung von Safroeugenol (S. 923) in Gegenwart von Platin bei Zimmertemperatur (K.). Aus Dihydrosafrol und Methylmagnesiumjodid in siedendem Benzol + Äther (K.). — Krystalle. F: 42,6°. Kp_3: 114,3—115,4°. D^{25}: 1,0095. n_D^{25}: 1,5172. — Phenylurethan. F: 79—81°.

3-Methoxy-4-allyloxy-1-propyl-benzol, Dihydroeugenol-allyläther $C_{13}H_{18}O_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)^4$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol durch

Kochen mit Allylbromid und Kaliumcarbonat (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 96). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{16}: 159°. D_{15}^{15}: 1,0037. — Beim Erhitzen in Wasserstoff-Atmosphäre auf 190—200° entsteht 4-Oxy-5-methoxy-1-propyl-3-allyl-benzol.

3-Methoxy-4-[β-oxy-äthoxy]-1-propyl-benzol, Dihydroeugenol-[β-oxy-äthyläther] $C_{12}H_{18}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH)^4$. *B.* Beim Kochen von Dihydroeugenol mit Äthylenchlorhydrin in Natriumäthylat-Lösung (THOMS, HEYNEN, Festschrift f. A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 215; *C.* **1927** I, 2729; PFAU, *Helv.* **11**, 880). — Krystalle von sehr schwachem, an Eugenolmethyläther erinnerndem Geruch (aus Petroläther). F: 50,5°; Kp_{10}: 170° (PF.).

Äthylenglykol-bis-[2-methoxy-4-propyl-phenyläther], Bis-[dihydroeugenol]-äthylenäther $C_{22}H_{30}O_4 = [C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Äthylenglykol-bis-[2-methoxy-4-allyl-phenyläther] mit Natrium in absol. Alkohol erst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad (THOMS, HEYNEN, Festschrift f. A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 217; *C.* **1927** I, 2729; PFAU, *Helv.* **11**, 880). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104—104,5° (PF.).

4-Oxy-3-methoxy-1-[α.β-dibrom-propyl]-benzol, 5-[α.β-Dibrom-propyl]-guajacol, Isoeugenoldibromid $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(OH)^4$ (H 921). Liefert beim Aufbewahren mit Methanol im Dunkeln 2-Brom-1-methoxy-1-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan (vgl. v. AUWERS, MÜLLER, *B.* **35** [1902], 122) und ein öliges Produkt derselben Zusammensetzung (KOLLER, *M.* **47**, 400).

3.4-Dimethoxy-1-[α.β-dibrom-propyl]-benzol, 4-[α.β-Dibrom-propyl]-veratrol, Isoeugenolmethyläther-dibromid $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (H 921; E I 448). Zur Bildung aus Isoeugenolmethyläther und Brom (H 921) vgl. MOSETTIG, JOVANOVIĆ, *M.* **53/54**, 436 Anm. 14. — Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff 5-Methyl-4-[3.4-dimethoxy-phenyl]-oxazolidon-(2)-imid (TAKEDA, KURODA, *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 467, S. 1, 9; *C.* **1921** I, 789).

3-Methoxy-4-äthoxy-1-[α.β-dibrom-propyl]-benzol, Isoeugenoläthyläther-dibromid $C_{12}H_{16}O_2Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(O\cdot C_2H_5)^4$ (H 921). F: 102° bis 103° (korr.) (VAN DUIN, *R.* **45**, 351). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder Essigsäure Bis-[isoeugenoläthyläther] (S. 919).

3-Methoxy-4-acetoxy-1-[α.β-dibrom-propyl]-benzol, Isoeugenolacetat-dibromid $C_{12}H_{14}O_3Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(O\cdot CO\cdot CH_3)^4$ (H 921). *B.* Aus Isoeugenolacetat und Brom in Chloroform (RASTELLI, *G.* **52** II, 129). — Krystalle (aus Ligroin). F: 125°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzin, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Schwärzt sich am Licht. Wird durch heißen Alkohol verseift. Liefert beim Kochen mit Methanol im Dunkeln 2-Brom-1-methoxy-1-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan (KOLLER, *M.* **47**, 400).

6-Nitro-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol, 6-Nitro-dihydroeugenol-methyläther $C_{11}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel (H 924; E I 448). *B.* Durch Einw. von konz. Natriumnitrit-Lösung auf 3.4-Dimethoxy-1-propyl-benzol in Eisessig unter Eiskühlung (THOMS, KEMP, *Ar.* **1925**, 255). — F: 80° (TH., K.). Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit leuchtend roter Farbe (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 650).

$CH_2\cdot C_2H_5$
O_2N · · $O\cdot CH_3$
$O\cdot CH_3$

Äthylenglykol-bis-[5-nitro-2-methoxy-4-propyl-phenyläther], Bis-[6-nitro-dihydroeugenol]-äthylenäther $C_{22}H_{28}O_8N_2 = [C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Äthylenglykol-bis-[2-methoxy-4-propyl-phenyläther] und 45%iger Salpetersäure in Eisessig (THOMS, HEYNEN, Festschrift f. A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 218; *C.* **1927** I, 2729). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig), Prismen (aus Benzol). F: 167,5°.

4. ***3.5-Dioxy-1-propyl-benzol, 5-Propyl-resorcin, Divarin*** $C_9H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel (E I 448). *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dimethoxy-1-propyl-benzol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (SONN, SCHEFFLER, *B.* **57**, 961; vgl. a. MAUTHNER, *J. pr.* [2] **108**, 276). — Krystallbenzol enthaltende Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt lösungsmittelfrei bei 83—84° (M.).

$CH_2\cdot C_2H_5$
HO · · OH

3.5-Dimethoxy-1-propyl-benzol, Divarindimethyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (H 925). *B.* Beim Eintragen von Natrium in die alkoh. Lösung von 3.4.5-Trimethoxy-1-propyl-benzol (SONN, SCHEFFLER, *B.* **57**, 961). Aus 3.5-Dimethoxy-propiophenon durch Kochen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **103**, 396; **108**, 276). Beim Erhitzen von α-[3.5-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-äthylester mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure (S., SCH., *B.* **57**, 960). — Öl. Kp_{23}: 147—148° (unkorr.) (S., SCH.); Kp_{10}: 126—127° (M.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) 3.5-Dioxy-1-propyl-benzol (S., SCH.).

5. ***2-Oxy-1-[α-oxy-propyl]-benzol, Äthyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol, α-[2-Oxy-phenyl]-propylalkohol*** $C_9H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$.

3.5-Dichlor-2-oxy-1-[α-oxy-propyl]-benzol, α-[3.5-Dichlor-2-oxy-phenyl]-propylalkohol $C_9H_{10}O_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dichlor-salicylaldehyd und Äthylmagnesiumbromid in Äther unter Eiskühlung (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 100). — Beim Erhitzen unter 16 mm Druck entsteht 3.5-Dichlor-2-oxy-1-propenyl-benzol.

CH(OH)·C₂H₅ ; ·OH ; Cl· ; ·Cl

2-Methoxy-1-[β-brom-α-methoxy-propyl]-benzol, β-Brom-α-methoxy-dihydro-o-anethol $C_{11}H_{15}O_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Bromtrinitromethan auf eine eisgekühlte Lösung von 2-Methoxy-1-propenyl-benzol in Methanol (E. SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, LÜBKE, *B.* **55**, 2102). — Öl. $Kp_{0,3}$: 100°.

2-Methoxy-1-[β-brom-α-allyloxy-propyl]-benzol, β-Brom-α-allyloxy-dihydro-o-anethol $C_{13}H_{17}O_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Bromtrinitromethan auf eine eisgekühlte Lösung von 2-Methoxy-1-propenyl-benzol in Allylalkohol (E. SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, LÜBKE, *B.* **55**, 2102). — Schwach gelbes Öl. $Kp_{0,33}$: 113°.

2-Methoxy-1-[β-nitro-α-methoxy-propyl]-benzol, β-Nitro-α-methoxy-dihydro-o-anethol $C_{11}H_{15}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-1-propenyl-benzol und Tetranitromethan in siedendem Methanol (E. SCHMIDT, Mitarb., *B.* **55**, 1756; SCH., BÄJEN, D.R.P. 348382; *C.* **1922** II, 1139; *Frdl.* **14**, 1416). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 63—64°. $Kp_{0,5}$: 127—128° (korr.).

2-Methoxy-1-[β-nitro-α-äthoxy-propyl]-benzol, β-Nitro-α-äthoxy-dihydro-o-anethol $C_{12}H_{17}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-1-propenyl-benzol und Tetranitromethan in Alkohol (E. SCHMIDT, Mitarb., *B.* **55**, 1757). — Hellgelbes Öl. $Kp_{0,5}$: 125° (korr.).

6. ***4-Oxy-1-[α-oxy-propyl]-benzol, Äthyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol, α-[4-Oxy-phenyl]-propylalkohol*** $C_9H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

4-Methoxy-1-[β-brom-α-oxy-propyl]-benzol, β-Brom-α-oxy-dihydroanethol, Anetholbromhydrin $C_{10}H_{13}O_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CH_3$ (H 926). *B.* Bei der Einw. von Brom-Kaliumbromid-Lösung auf Anethol in wäßr. Suspension bei ca. 90° (READ, REID, *Soc.* **1928**, 1489). — Dickflüssiger, sehr stechend riechender Sirup. — Liefert bei 3-tägigem Schütteln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak eine ohne näheren Beweis als β-Oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-isopropylamin aufgefaßte Verbindung (READ, REID). Bei der Einw. von 33%iger alkoholischer Dimethylamin-Lösung erhält man β-Dimethylamino-β-[4-methoxy-phenyl]-isopropylalkohol; reagiert analog mit Piperidin (MANNICH, SCHMITT, *Ar.* **1928**, 82).

4-Methoxy-1-[β-brom-α-methoxy-propyl]-benzol, β-Brom-α-methoxy-dihydroanethol $C_{11}H_{15}O_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_3$ (H 926). *B.* Durch Einw. von Bromtrinitromethan auf eine eisgekühlte methylalkoholische Lösung von Anethol (E. SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, LÜBKE, *B.* **55**, 2103). — Öl. $Kp_{0,21}$: 105°; $Kp_{0,31}$: 108° (korr.) (SCH., B., L.). — Liefert beim Erhitzen mit 33%iger methylalkoholischer Methylamin-Lösung im Rohr auf 110° 4-Methoxy-1-[β-amino-α-methoxy-propyl]-benzol (KOLLER, *M.* **47**, 398).

4-Methoxy-1-[β-brom-α-äthoxy-propyl]-benzol, β-Brom-α-äthoxy-dihydroanethol $C_{12}H_{17}O_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CHBr\cdot CH_3$ (H 926). *B.* Durch Einw. von Bromtrinitromethan auf eine eisgekühlte alkoholische Lösung von Anethol (E. SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, LÜBKE, *B.* **55**, 2103). — Öl. $Kp_{0,21}$: 110—112° (korr.).

4-Methoxy-1-[β-brom-α-allyloxy-propyl]-benzol, β-Brom-α-allyloxy-dihydroanethol $C_{13}H_{17}O_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Bromtrinitromethan auf eine eisgekühlte Lösung von Anethol in Allylalkohol (E. SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, LÜBKE, *B.* **55**, 2103). — Schwach gelbes Öl. $Kp_{0,3}$: 126—127°.

4-Methoxy-1-[β-nitro-α-methoxy-propyl]-benzol, β-Nitro-α-methoxy-dihydroanethol $C_{11}H_{15}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$ (H 927). *B.* Beim Versetzen einer siedenden methylalkoholischen Lösung von Tetranitromethan oder Hexanitroäthan mit Anethol, auch in Gegenwart von Pyridin (E. SCHMIDT, Mitarb., *B.* **55**, 1755; SCH., BÄJEN, D.R.P. 348382; *C.* **1922** II, 1139; *Frdl.* **14**, 1416). — Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 50—51° (SCH., B., D.R.P. 348382), 49—50° (SCH., Mitarb.). $Kp_{0,4}$: 133—135° (korr.) (SCH., Mitarb.).

4-Methoxy-1-[β-nitro-α-äthoxy-propyl]-benzol, β-Nitro-α-äthoxy-dihydroanethol $C_{12}H_{17}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer siedenden alkoholischen Lösung von Tetranitromethan oder Hexanitroäthan mit Anethol (E. SCHMIDT, Mitarb., *B.* **55**, 1757; SCH., BÄJEN, D.R.P. 348382; *C.* **1922** II, 1139; *Frdl.* **14**, 1416). — Gelbliches Öl. $Kp_{0,5}$: 137° (SCH., Mitarb.).

7. ***2-Oxy-1-[β-oxy-propyl]-benzol, Methyl-[2-oxy-benzyl]-carbinol, β-[2-Oxy-phenyl]-isopropylalkohol*** $C_9H_{12}O_2$ = HO·C_6H_4·CH_2·CH(OH)·CH_3.

2-Methoxy-1-[γ-brom-β-methoxy-propyl]-benzol, γ-Brom-β-methoxy-dihydro-o-esdragol $C_{11}H_{15}O_2Br$ = CH_3·O·C_6H_4·CH_2·CH(O·CH_3)·CH_2Br. *B.* Durch längeres Kochen von 2-Methoxy-1-allyl-benzol mit Bromtrinitromethan in Methanol (E. SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, *B.* 57, 2040). — Öl. $Kp_{0,1}$: 101—103° (korr.). D_4^{20}: 1,3570. n_D^{20}: 1,5428.

8. ***4-Oxy-1-[β-oxy-propyl]-benzol, Methyl-[4-oxy-benzyl]-carbinol, β-[4-Oxy-phenyl]-isopropylalkohol*** $C_9H_{12}O_2$ = HO·C_6H_4·CH_2·CH(OH)·CH_3.

4-Methoxy-1-[γ-brom-β-methoxy-propyl]-benzol, γ-Brom-β-methoxy-dihydroesdragol $C_{11}H_{15}O_2Br$ = CH_3·O·C_6H_4·CH_2·CH(O·CH_3)·CH_2Br. *B.* Durch längeres Kochen von Esdragol mit Bromtrinitromethan in Methanol (E. SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, *B.* 57, 2040). — Öl. $Kp_{0,6}$: 126—127° (korr.). D_4^{20}: 1,3355. n_D^{20}: 1,5370.

9. ***2.1³-Dioxy-1-propyl-benzol, 2-Oxy-1-[γ-oxy-propyl]-benzol, γ-[2-Oxy-phenyl]-propylalkohol*** $C_9H_{12}O_2$ = HO·C_6H_4·[CH_2]$_3$·OH (H 928; E I 448). Physiologische Wirkung auf Frösche und Ratten: FROMHERZ, *Bio. Z.* 105, 143.

10. ***4.1³-Dioxy-1-propyl-benzol, 4-Oxy-1-[γ-oxy-phenyl]-benzol, γ-[4-Oxy-phenyl]-propylalkohol*** $C_9H_{12}O_2$ = HO·C_6H_4·[CH_2]$_3$·OH.

4-Methoxy-1-[γ-oxy-propyl]-benzol, γ-[4-Methoxy-phenyl]-propylalkohol $C_{10}H_{14}O_2$ = CH_3·O·C_6H_4·[CH_2]$_3$·OH. *B.* Durch Reduktion von β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäureamid (RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* 188, 640). — F: 26°. Kp_{15}: 160°. — Phenylurethan. F: 67°.

11. ***[α.β-Dioxy-propyl]-benzol, α-Phenyl-propylenglykol, α-Methyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 1.2-Dioxy-1-phenyl-propan, 1-Phenyl-propandiol-(1.2)*** $C_9H_{12}O_2$ = C_6H_5·CH(OH)·CH(OH)·CH_3 (vgl. H 928; E I 448). Linksdrehende Präparate, in denen wahrscheinlich Gemische von Stereoisomeren vorliegen, erhielten NEUBERG, KOMAREWSKY (*Bio. Z.* 182, 287) und v. FALKENHAUSEN (*Bio. Z.* 219 [1930], 242, 247) durch Einw. von gärender Hefe auf inakt. Methylbenzoylcarbinol; FAWORSKI, KOTSCHERGIN (Ж. 60, 399; K., *Bl.* [4] 43, 575) erhielten hierbei, vermutlich infolge andersartiger Aufarbeitung, inakt. Methylphenyläthylenglykol. — Das Präparat von NEUBERG, KOMAREWSKY schied bei mehrmonatigem Aufbewahren bei 70—73° schmelzende Krystalle aus. Kp_1: 118° (N., KOM.); $Kp_{3,5}$: 127—127,5°; Kp_{17}: 154—156° (v. F.). $α_D$: —15,15° (unverd.; l = 10 cm) (N., KOM.); $[α]_D$: —17,0° (Alkohol; c = 10) (v. F.). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,36) linksdrehendes Methylbenzoylcarbinol (N., KOM.; v. F.).

12. ***[α.γ-Dioxy-propyl]-benzol, α-Phenyl-trimethylenglykol, 1.3-Dioxy-1-phenyl-propan, 1-Phenyl-propandiol-(1.3)*** $C_9H_{12}O_2$ = C_6H_5·CH(OH)·CH_2·CH_2·OH. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von Oxymethylenacetophenon oder dessen Natriumsalz mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in Wasser oder verd. Alkohol, mit Natriumamalgam in Wasser, mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther oder mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid-Lösung (RUPE, MÜLLER, *Helv.* 4, 842). — Öl. Kp_{11}: 175°.

[β-Jod-α-oxy-γ-methoxy-propyl]-benzol, 2-Jod-1-oxy-3-methoxy-1-phenyl-propan $C_{10}H_{13}O_2I$ = C_6H_5·CH(OH)·CHI·CH_2·O·CH_3 (E I 449). Die äther. Lösung liefert beim Behandeln mit Silbernitrat-Lösung β-Methoxy-α-phenyl-propionaldehyd (BEAUFOUR, *Bl.* [4] 27, 150).

13. ***[β.γ-Dioxy-propyl]-benzol, γ-Phenyl-propylenglykol, Benzyl-äthylenglykol, 2.3-Dioxy-1-phenyl-propan, 1-Phenyl-propandiol-(2.3)*** $C_9H_{12}O_2$ = C_6H_5·CH_2·CH(OH)·CH_2·OH (H 929). *B.* Aus Jodmethyl-benzyl-carbinol beim Behandeln mit 20%iger Kalilauge (PORCHER, *Bl.* [4] 31, 337). — Dickes Öl von angenehmem Geruch. Kp_{11}: 153—155° (P.); Kp_{13}: 160—163° (READ, LATHROP, CHANDLER, *Am. Soc.* 49, 3118). D^0: 1,1316 (P.); D_4^{20}: 1,115 (R., L., CH.). — Liefert beim Kochen mit 20—25%iger Schwefelsäure β-Phenyl-propionaldehyd (P.).

[β-Oxy-γ-methoxy-propyl]-benzol, α-Benzyl-äthylenglykol-α'-methyläther, 2-Oxy-3-methoxy-1-phenyl-propan $C_{10}H_{14}O_2$ = C_6H_5·CH_2·CH(OH)·CH_2·O·CH_3. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Methoxymethyl-äthylenoxyd in Äther in der Kälte oder auf γ-Chlor-β-oxy-α-methoxy-propan bei Zimmertemperatur (RIBAS, *An. Soc. españ.* 26, 129; *C.* 1928 II, 40). Durch Kochen von Benzyläthylenoxyd mit methylalkoholischer Schwefelsäure (R.). — Wurde nicht rein erhalten. Kp_{15}: 135—140°. — Phenylurethan. F: 56°.

[β-Oxy-γ-phenoxy-propyl]-benzol, α-Benzyl-äthylenglykol-α'-phenyläther, 2-Oxy-3-phenoxy-1-phenyl-propan $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$ (E I 449). Zur Bildung aus γ-Phenoxy-propylenoxyd und Phenylmagnesiumbromid vgl. BOYD, VINEALL, *Soc.* **1929**, 1622. — Tafeln (aus Äther-Petroläther). F: 92,5°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser einen nicht näher beschriebenen Phosphorigsäureester(?).

[β.γ-Diacetoxy-propyl]-benzol, α-Benzyl-äthylenglykol-diacetat, 2.3-Diacetoxy-1-phenyl-propan $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 929). *B.* Neben geringeren Mengen des Monoacetats bei mehrwöchiger Einw. von Acetpersäure auf Allylbenzol (BÖESEKEN, ELSEN, *R.* **48**, 367).

α-Benzyl-äthylenglykol-α'-methyläther-α-allophanat $C_{12}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 150—151° (RIBAS, *An. Soc. españ.* **26**, 131; *C.* **1928** II, 40).

[α-Jod-γ-oxy-β-methoxy-propyl]-benzol, 1-Jod-3-oxy-2-methoxy-1-phenyl-propan $C_{10}H_{13}O_2I = C_6H_5\cdot CHI\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von [γ-Oxy-β-methoxy-α-phenyl-propyl]-quecksilberbromid mit Jod in Essigester-Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 446324; *C.* **1927** II, 863; *Frdl.* **15**, 1452). — Farbloser Sirup. Verpufft gegen 120° unter Jodabscheidung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform und Essigester.

14. ***2.4-Dioxy-1-isopropyl-benzol, 4-Isopropyl-resorcin*** $C_9H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben viel 4.6-Diisopropyl-resorcin aus Resorcin und Isopropylalkohol in Gegenwart von 70%iger Schwefelsäure bei 80° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 737). — Krystalle (aus Eisessig). F: 105°. — Gibt mit Eisenchlorid eine schwache grüne Färbung.

[Formel: Benzolring mit $CH(CH_3)_2$, $\cdot OH$, OH]

Dimethyläther $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resorcin-dimethyläther und Isopropylalkohol in Gegenwart von verd. Schwefelsäure, neben 4.6-Diisopropyl-resorcindimethyläther (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 38). — Kp: 245—250°.

15. ***4-Oxy-1-[α-oxy-isopropyl]-benzol, Dimethyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol*** $C_9H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

4-Methoxy-1-[α-oxy-isopropyl]-benzol, Dimethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol, p-Anisyldimethylcarbinol $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Anissäure-äthylester und Methylmagnesiumjodid, zuletzt auf dem Wasserbad (SKRAUP, FREUNDLICH, *B.* **55**, 1080; *A.* **431**, 267). — Flüssigkeit. Ist bei raschem Erhitzen im Hochvakuum destillierbar; bei sehr langsamer Destillation im Hochvakuum bildet sich 4-Methoxy-1-isopropenyl-benzol (S. 530) (SK., F., *A.* **431**, 267). Löst sich in Eisessig + Schwefelsäure mit roter Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen mit 75%igem Alkohol erst grün, dann farblos (SK., F., *B.* **55**, 1079). Bestimmung der relativen Basizität mit Hilfe dieser Farbänderung: SK., F., *B.* **55**, 1079.

16. ***x-Dioxy-1-isopropyl-benzol, x-Dioxy-cumol*** $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Cumol-disulfonsäure-(x) beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 330° bis 340° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 726). — Krystalle (aus Benzol). F: 108—109°. Läßt sich im Vakuum sublimieren. — Gibt mit Eisenchlorid in Wasser oder Alkohol eine violette Färbung.

17. ***[α.β-Dioxy-isopropyl]-benzol, β-Phenyl-propylenglykol, α-Methyl-α-phenyl-äthylenglykol, 1.2-Dioxy-2-phenyl-propan, 2-Phenyl-propandiol-(1.2)*** $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (H 930). *B.* Aus α-Methyl-α-phenyl-äthylenoxyd beim Schütteln mit verd. Salzsäure im Rohr bei Zimmertemperatur (DANILOW, VENUS-DANILOWA, *B.* **60**, 1061; Ж. **59**, 202). — Krystalle. F: 44°. Kp_{11}: 149—150°; Kp_{16}: 153°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Oxalsäure und wenig Wasser auf 115° Methylphenylacetaldehyd. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei —19° entsteht Methylbenzylketon, bei Einw. von 50%iger Schwefelsäure im Kohlendioxyd-Strom bei 50—55° erhält man außerdem noch viel Methylphenylacetaldehyd und geringe Mengen 2.5-Dimethyl-2.5-diphenyl-1.4-dioxan bzw. dessen Dihydrat (Syst. Nr. 2676).

18. ***[β.β'-Dioxy-isopropyl]-benzol, β-Phenyl-trimethylenglykol, 1.3-Dioxy-2-phenyl-propan, 2-Phenyl-propandiol-(1.3)*** $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot OH)_2$.

β-Phenyl-trimethylenglykol-diacetat, 1.3-Diacetoxy-2-phenyl-propan $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (E I 450). Liefert beim Sättigen mit Bromwasserstoff, zuerst bei 0°, dann bei 90° 1.3-Dibrom-2-phenyl-propan (MILLS, BAINS, *Soc.* **127**, 2505).

19. ***$1^1.2^2$-Dioxy-1-methyl-2-äthyl-benzol, 2-Oxymethyl-β-phenäthylalkohol*** $C_9H_{12}O_2$ = HO·CH_2·C_6H_4·CH_2·CH_2·OH.

1-Äthoxymethyl-2-[β-oxy-äthyl]-benzol, 2-Äthoxymethyl-β-phenäthylalkohol $C_{11}H_{16}O_2$ = C_2H_5·O·CH_2·C_6H_4·CH_2·CH_2·OH. *B.* Aus 2-Äthoxymethyl-phenylessigsäure-äthylester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, neben β-o-Tolyl-äthylalkohol (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* **56**, 2149). — Schweres, fast geruchloses Öl. Kp_{12}: 149—152°. — Liefert beim Erwärmen mit 4 Tln. rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° bei 5-stdg. Einw. hauptsächlich Isochroman, bei 32-stdg. Einw. hauptsächlich 1-Brommethyl-2-[β-brom-äthyl]-benzol.

20. ***4.3^1-Dioxy-1-methyl-3-äthyl-benzol, 6-Oxy-3-methyl-α-phenäthylalkohol, Methyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol*** $C_9H_{12}O_2$, Formel I.

Trichlormethyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol $C_9H_9O_2Cl_3$ = CH_3·C_6H_3(OH)·CH(OH)·CCl_3. *B.* Beim Zusammenschmelzen von 1 Mol Chloralhydrat und 1 Mol p-Kresol, Zufügen von gepulvertem Kaliumcarbonat und längeren Aufbewahren (PAULY, SCHANZ, *B.* **56**, 982). — Nadeln (aus Wasser). F: 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol, Ligroin, Chloroform, kaum löslich in Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in kalten verdünnten Alkalien und fällt bei sofortigem Ansäuern wieder aus.

21. ***3.6-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dioxy-pseudocumol, 2.3.5-Trimethyl-hydrochinon*** $C_9H_{12}O_2$, Formel II (H 931). *B.* Durch Reduktion von 2.3.5-Trimethyl-benzochinon-(1.4) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* **55**, 2465). — F: 167—168°.

I. II. III. IV. V.

22. ***5.6-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 5.6-Dioxy-pseudocumol, 3.4.6-Trimethyl-brenzcatechin*** $C_9H_{12}O_2$, Formel III.

6.6'-Dioxy-2.3.5.2'.3'.5'-hexamethyl-diphenylsulfid, Pseudocumenolsulfid $C_{18}H_{22}O_2S$, Formel IV. *B.* Aus Pseudocumenol durch Einw. von Schwefeldichlorid in Chloroform (LESSER, GAD, *B.* **56**, 977). — Nadeln (aus Petroläther). F: 127—128° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther. Löst sich in heißer verdünnter Natronlauge. — Gibt mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung und mit Brom in alkoholisch-alkalischer Lösung gelbrote Niederschläge. — Natriumsalz. Krystalle. Schwer löslich in kalter wäßriger Natronlauge.

23. ***5.2^1-Dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzylalkohol*** $C_9H_{12}O_2$, Formel V.

3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-dibenzyläther $C_{18}H_{18}O_3Br_4$, Formel VI (H 935). *B.* Durch Einleiten von Fluorwasserstoff in [3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-acetat (v. AUWERS, BULLMANN, *B.* **59**, 2720).

VI. VII. VIII. IX.

[3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-acetat $C_{11}H_{12}O_3Br_2$ = $(CH_3)_2C_6Br_2$(OH)·CH_2·O·CO·CH_3 (H 935). Liefert beim Einleiten von Fluorwasserstoff 3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-dibenzyläther (v. AUWERS, BULLMANN, *B.* **59**, 2720).

3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-dibenzylsulfid $C_{18}H_{18}O_2Br_4S$. Formel VII (H 938). *B.* Durch Einw. von Kaliumhydrosulfid auf eine kalte Lösung von $3.6.4^1$-Tribrom-pseudocumenol in Aceton (v. AUWERS, BULLMANN, *B.* **59**, 2720). — F: 245° bis 246°.

24. ***4-Methyl-1.2-bis-oxymethyl-benzol oder 1-Methyl-2.4-bis-oxymethyl-benzol*** $C_9H_{12}O_2$, Formel VIII oder IX (R = H).

4 (oder 1)-Methyl-1.2 (oder 2.4)-bis-phenoxymethyl-benzol $C_{21}H_{20}O_2$, Formel VIII oder IX (R = C_6H_5). *B.* Aus 1 (oder 4)-Methyl-2.4 (oder 1.2)-bis-chlormethyl-benzol durch Einw. von Natriumphenolat in Alkohol (SOMMELET, *C. r.* **180**, 1350). — Nadeln (aus Petroläther). F: 68—69°.

25. ***2.4-Dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 2.4-Dioxy-mesitylen, 2.4.6-Trimethyl-resorcin, Mesorcin*** $C_9H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 939). Zur Bildung aus diazotiertem 2-Oxy-4-amino-mesitylen vgl. LUMIÈRE, LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl. Soc. franç. Phot.* [3] 15, 92; *C.* 1928 II, 1415. — Über die Eignung als photographischer Entwickler vgl. L., L., S.

26. ***Bicyclo-[1.3.3]-nonadien-(2.6)-diol-(2.6)*** $C_9H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel (R = H), ist desmotrop mit Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6), Syst. Nr. 668.

Diacetat $C_{13}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel (R = CO·CH_3). *B.* Durch Acetylierung von Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6) mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure bei 145° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 104, 182). — Nadeln (aus Petroläther). F: 78° bis 79°. — Entfärbt Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz Bicyclo-[1.3.3]-nonan, Bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(2.6)-diacetat und Bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(2)-acetat.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_2$.

1. ***2.4-Dioxy-1-butyl-benzol, 4-Butyl-resorcin*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Butyryl-resorcin mit amalgamiertem Zink und siedender Salzsäure (JOHNSON, LANE, *Am. Soc.* 43, 359; vgl. SHARP & DOHME, D.R.P. 489117; *Frdl.* 16, 2867). — Krystalle. F: 47—48° (DOHME, COX, MILLER, *Am. Soc.* 48, 1692 Anm. a; SH. & D., D.R.P. 489117). Kp_{6-7}: 164—166° (SH., D., D.R.P. 489117). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform (J., L.). — Bactericide Wirkung: J., L.; D., C., M., *Am. Soc.* 48, 1689; RETTGER, VALLEY, PLASTRIDGE, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [I] 110, 81; *C.* 1929 I, 1474.

2. ***3.4-Dioxy-1-butyl-benzol, 4-Butyl-brenzcatechin*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.

4-Oxy-3-methoxy-1-butyl-benzol, 5-Butyl-guajacol $C_{11}H_{16}O_2$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(OH)^4$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Oxy-3-methoxy-benzylaceton mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* 14, 122; *C.* 1925 II, 1745). — Farbloses Öl. $Kp_{12,5}$: 141—142°.

3-Oxy-4-methoxy-1-[γ-chlor-butyl]-benzol, 3-Chlor-1-[3-oxy-4-methoxy-phenyl]-butan, 4-[γ-Chlor-butyl]-guajacol $C_{11}H_{15}O_2Cl$ = $CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)^3(O\cdot CH_3)^4$. *B.* Bei tropfenweiser Zugabe von Thionylchlorid zu 1-[3-Oxy-4-methoxy-phenyl]-butanol-(3) in wenig Pyridin und anschließendem Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbad (MANNICH, MERZ, *Ar.* 1927, 20). — Braunschwarzes zähes Öl. Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation.

3. ***2.1³-Dioxy-1-butyl-benzol, 2-Oxy-1-[γ-oxy-butyl]-benzol, 1-[2-Oxy-phenyl]-butanol-(3)*** $C_{10}H_{14}O_2$ = HO·$C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (H 943). *B.* Durch Reduktion von Methyl-[cumaranyl-(2)]-carbinol mit Natrium und Alkohol (STOERMER, CHYDENIUS, SCHINN, *B.* 57, 76). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin), Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 66—67°.

2-Methoxy-1-[γ-oxy-butyl]-benzol, 1-[2-Methoxy-phenyl]-butanol-(3), 2-[γ-Oxy-butyl]-anisol $C_{11}H_{16}O_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-1-[γ-oxy-butyl]-benzol mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge (STOERMER, CHYDENIUS, SCHINN, *B.* 57, 76). Bei der Hydrierung von 2-Methoxy-benzylaceton in Gegenwart von Eisen enthaltendem Platinschwarz in Eisessig oder Äthylacetat (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] 4, 416). — Flüssigkeit von nelkenartigem Geruch. Kp_{13}: 143° (ST., CH., SCH.); Kp_{12}: 144°; $Kp_{0,5}$: 90—91° (F.). D^{18}: 1,044; n_D^{18}: 1,5245 (F.). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 150° 2-Methoxy-1-β-butenyl-benzol (ST., CH., SCH.).

5-Brom-2-oxy-1-[γ-oxy-butyl]-benzol, 1-[5-Brom-2-oxy-phenyl]-butanol-(3) $C_{10}H_{13}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 2-Oxy-1-[γ-oxy-butyl]-benzol in Chloroform (STOERMER, CHYDENIUS, SCHINN, *B.* 57, 76). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 94—95°.

4. ***4.1³-Dioxy-1-butyl-benzol, 4-Oxy-1-[γ-oxy-butyl]-benzol, Methyl-[4-oxy-β-phenäthyl]-carbinol, 1-[4-Oxy-phenyl]-butanol-(3)*** $C_{10}H_{14}O_2$ = HO·$C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzylidenaceton und Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in Methanol (MANNICH, MERZ, *Ar.* 1927, 22). — Krystalle (aus Benzol). F: 69—70°.

4-Methoxy-1-[γ-oxy-butyl]-benzol, 1-[4-Methoxy-phenyl]-butanol-(3) $C_{11}H_{16}O_2$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Hydrierung von 4-Methoxy-benzylaceton in Gegenwart von eisenhaltigem Platinschwarz in Essigester (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 427). Neben 4-Methoxy-benzylaceton bei der Hydrierung von Anisylidenaceton in Gegenwart von Palladium in Aceton (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 303). — Gelbliche, schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{22}: 155—156° (ST., G.); $Kp_{0,5}$: 107° (F.). D^{16}: 1,042; n_D^{16}: 1,5249 (F.). — Liefert bei weiterer Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz 1-Cyclohexyl-butanol-(3) und 1-[4-Methoxy-cyclohexyl]-butanol-(3) (F., *A. ch.* [10] **4**, 439).

4-Methoxy-1-[γ-acetoxy-butyl]-benzol $C_{13}H_{18}O_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[4-Methoxy-phenyl]-butanol-(3) beim Erhitzen mit überschüssigem Acetanhydrid auf 140° (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 429). — Kp_{14}: 160°; $Kp_{0,25}$: 104°; $Kp_{0,17}$: 99°. D^{21}: 1,0322. n_D^{21}: 1,4956.

5. ***[α.β-Dioxy-butyl]-benzol, α-Äthyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 1-Phenyl-butandiol-(1.2)*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ [1]). Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Äthylbenzylketon (LÉVY, GOMBINSKA, *C. r.* **188**, 713).

6. ***[α.γ-Dioxy-butyl]-benzol, α-Methyl-α'-phenyl-trimethylenglykol, 1-Phenyl-butandiol-(1.3)*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (H 943; E I 450). *B.* Aus Benzoylaceton durch Hydrieren in Gegenwart von feinverteiltem Kupfer bei 105° und 57—69 Atmosphären, neben anderen Produkten (KUBOTA, HAYASHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 15; *C.* **1926** I, 2911).

7. ***[γ.δ-Dioxy-butyl]-benzol, β-Phenäthyl-äthylenglykol, 1-Phenyl-butandiol-(3.4)*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von β-Phenäthyl-äthylenoxyd mit Wasser im Rohr auf 160—170° (v. BRAUN, *B.* **56**, 2182). — Kp_{13}: 180°.

8. ***α-Äthyl-α-phenyl-äthylenglykol, 2-Phenyl-butandiol-(1.2)*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 943). Gibt beim Leiten des Dampfes über Kieselgur unter vermindertem Druck bei 250—300° α-Phenyl-butyraldehyd, bei 400—450° Äthylbenzylketon (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* **186**, 1849).

9. ***2.4-Dioxy-1-isobutyl-benzol, 4-Isobutyl-resorcin*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dioxy-isobutyrophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (DOHME, COX, MILLER, *Am. Soc.* **48**, 1692; SHARP & DOHME, D.R.P. 489117; *Frdl.* **16**, 2867). — F: 62—63,5°; Kp_{6-7}: 166—168° (D., C., M.; SH. & D., D.R.P. 489117). — Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine grünlichgelbe Färbung (D., C., M.). — Bactericide Wirkung: D., C., M., *Am. Soc.* **48**, 1689.

$CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$
OH
OH

10. ***4-Oxy-1-[α-oxy-isobutyl]-benzol, Isopropyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol, 2-Methyl-1-[4-oxy-phenyl]-propanol-(1)*** $C_{10}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$.

4-Methoxy-1-[α-oxy-isobutyl]-benzol, Isopropyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol, 2-Methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanol-(1) $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Anisaldehyd durch Einw. von Isopropylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **39**, 776). — Gibt bei der Destillation bei 10—12 mm Druck 2-Methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1).

4-Methoxy-1-[β-jod-α-oxy-isobutyl]-benzol, 2-Jod-2-methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanol-(1) $C_{11}H_{15}O_2I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CI(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. TIFFENEAU, LÉVY, WEILL, *Bl.* [4] **49** [1931], 1713. — *B.* Durch Einw. von Jod auf 2-Methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) in feuchtem Äther bei Gegenwart von Quecksilberoxyd (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **39**, 779). — Bei der Einw. von festem Kaliumhydroxyd auf die äther. Lösung entsteht α-[4-Methoxy-phenyl]-isobutyraldehyd (T., L.; T., L., W.).

11. ***[α.β-Dioxy-isobutyl]-benzol, α.α-Dimethyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 1.2-Dioxy-2-methyl-1-phenyl-propan, 2-Methyl-1-phenyl-propandiol-(1.2)*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. Inaktive Form (H 943). *B.* Beim Behandeln einer äther. Lösung von 1-Jod-2-methyl-1-phenyl-propanol-(2) mit konz. Silbernitrat-Lösung, neben anderen Produkten (TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **29**, 819). — Nadeln (aus verd. Alkohol.) F: 63° (T., O.). 100 cm³ Wasser lösen bei 15—20° 0,5 g (T., DORLENCOURT, *C. r.* **176**, 1344). — Liefert bei der Destillation in Gegenwart von Bimsstein Dimethyl-phenyl-acetaldehyd und α.α-Dimethyl-α'-phenyl-äthylenoxyd (T., LÉVY, *Bl.* [4] **33**, 749). Beim

1) Diese Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von LÉVY, DVOLEITZKA-GOMBINSKA (*Bl.* [4] **49**, 1773, 1774) näher beschrieben.

Kochen mit 20%iger Schwefelsäure entstehen Dimethyl-phenyl-acetaldehyd (vgl. H 943) und 2.2.5.5-Tetramethyl-3.6-diphenyl-1.4-dioxan $O<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\\C(CH_3)_2\cdot CH(C_6H_5)\end{smallmatrix}>O$; dieses bildet sich beim Kochen mit 50%iger Oxalsäure als Hauptprodukt (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 823). Bei der Einw. von eiskalter konzentrierter Schwefelsäure erhält man Methyl-α-phenäthyl-keton (L.). Schüttelt man eine Benzol-Lösung mit Phosphorpentoxyd, so entstehen Dimethyl-phenyl-acetaldehyd und Methyl-α-phenäthyl-keton (L.). — Hypnotische Wirkung: TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **176**, 1344.

[β-Oxy-α-methoxy-isobutyl]-benzol, α.α-Dimethyl-α'-phenyl-äthylenglykol-α'-methyläther, 1-Methoxy-2-methyl-1-phenyl-propanol-(2) $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (H 943). Kp_{22}: 125° (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 825). — Bei der Einw. von eiskalter konzentrierter Schwefelsäure entstehen geringe Mengen Methyl-α-phenäthyl-keton.

[α-Oxy-β-methoxy-isobutyl]-benzol, α.α-Dimethyl-α'-phenyl-äthylenglykol-α-methyläther, 2-Methoxy-2-methyl-1-phenyl-propanol-(1) $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf 1-Jod-2-methoxy-2-methyl-1-phenyl-propan (TIFFENEAU, ORECHOW, *C. r.* **172**, 388; *Bl.* [4] **29**, 820). — Kp: 224—226°; D^0: 1,0342 (T., O., *Bl.* [4] **29**, 820). — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 0° Methyl-α-phenäthyl-keton (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 826). Beim Kochen mit 33%iger Schwefelsäure erhält man Dimethyl-phenyl-acetaldehyd (T., O.).

12. ***[β.β'-Dioxy-tert.-butyl]-benzol, β-Methyl-β-phenyl-trimethylenglykol, 1.3-Dioxy-2-methyl-2-phenylpropan, 2-Methyl-2-phenyl-propandiol-(1.3)*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot OH)_2$ (E I 450). *B.* Aus Hydratropaaldehyd bei 13-stdg. Einw. von wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Formaldehyd-Lösung bei 100° in Gegenwart von Kaliumcarbonat (MILLS, BAINS, *Soc.* **127**, 2503). — Nadeln (aus Benzol). F: 88°. Kp_{17}: 184°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und käuflichem Äther, schwerer in absol. Äther, schwer in Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf 80° oder beim allmählichen Versetzen mit Thionylchlorid in Pyridin, zuletzt bei 105° 3-Chlor-1-oxy-2-methyl-2-phenyl-propan. Die Lösung in wenig Eisessig liefert beim Sättigen mit Bromwasserstoff bei 0°, nachfolgenden Erwärmen auf 100° und Aufbewahren unter Durchleiten von Bromwasserstoff 3-Brom-1-oxy-2-methyl-2-phenyl-propan. — Zeigt einen langsam auftretenden bitteren Geschmack.

Diacetat $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (E I 450). Kp_{20}: 179° (MILLS, BAINS, *Soc.* **127**, 2504). — Liefert beim Behandeln mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig, zuletzt bei 100°, 1.3-Dibrom-2-methyl-2-phenyl-propan; beim Behandeln mit Bromwasserstoff-Eisessig bei 90—95° entsteht 3-Brom-1-acetoxy-2-methyl-2-phenyl-propan.

13. ***$1^1.2^3$-Dioxy-1-methyl-2-propyl-benzol, 1-Oxymethyl-2-[γ-oxy-propyl]-benzol, 2-[γ-Oxy-propyl]-benzylalkohol*** $C_{10}H_{14}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot [CH_2]_3\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 2-Formyl-hydrozimtaldehyd mit amalgamiertem Aluminium und feuchtem Äther (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* **56**, 2140). — Zähe, schwach gelbe Flüssigkeit. Kp_{13}: ca. 185°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit organischen Lösungsmitteln. — Spaltet bei der Destillation unter 13 mm Druck in geringem Maße Wasser ab unter Bildung von 1.2-Dihydronaphthalin.

1-Oxymethyl-2-[γ-äthoxy-propyl]-benzol, 2-[γ-Äthoxy-propyl]-benzylalkohol $C_{12}H_{18}O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-[γ-Äthoxy-propyl]-benzylamin und Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (v. BRAUN, KAISER, *B.* **58**, 2164). — Wurde nicht rein erhalten. Leicht bewegliche, fast geruchlose Flüssigkeit. Kp_{15}: 165—170°. — Liefert bei längerem Erwärmen mit überschüssiger 60%iger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf ca. 100° 2-[γ-Brom-propyl]-benzylbromid.

14. ***3-[β.γ-Dioxy-propyl]-toluol, γ-m-Tolyl-propylenglykol, 1-m-Tolyl-propandiol-(2.3)*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Hydrolyse von 3-Chlor-2-oxy-1-m-tolyl-propan (READ, LATHROP, CHANDLER, *Am. Soc.* **49**, 3118). — Dicke Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch. Kp_{10}: 165—166°. D_4^{20}: 1,090.

15. ***4-[β.γ-Dioxy-propyl]-toluol, γ-p-Tolyl-propylenglykol, α-[4-Methyl-benzyl]-äthylenglykol, 1-p-Tolyl-propandiol-(2.3)*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Hydrolyse von 3-Chlor-2-oxy-1-p-tolyl-propan (READ, LATHROP, CHANDLER, *Am. Soc.* **49**, 3118). — Kp_{13}: 170—172°. D_4^{20}: 1,074.

16. ***2.3-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2.3-Dioxy-p-cymol, 3-Methyl-6-isopropyl-brenzcatechin*** $C_{10}H_{14}O_2$, Formel I auf S. 901 (E I 451). *B.* Beim Behandeln von p-Menthanol-(8)-dion-(2.3) mit Bromwasserstoff in Äther (CUSMANO, MASSA, *G.* **55**, 146). — Kp: ca. 270°.

3.3'-Dichlor-6.6'-dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-diphenylsulfid, Chlorthymolsulfid $C_{20}H_{24}O_2Cl_2S$, Formel II. *B.* Aus 4-Chlor-thymol durch Einw. von Schwefeldichlorid in Schwefelkohlenstoff (LESSER, GAD, *B.* **56**, 977). — Krystalle (aus Petroläther). F: 110—111° (korr.). Löslich in alkoh. Natronlauge. — Gibt mit Kaliumferricyanid oder Brom ein tiefrotes Oxydationsprodukt.

17. ***2.5-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2.5-Dioxy-p-cymol, 2-Methyl-5-isopropyl-hydrochinon, Thymohydrochinon, Hydrothymochinon*** $C_{10}H_{14}O_2$, Formel III (H 945; E I 452). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von l-α-Phellandren (aus Eucalyptusöl) mit Chromschwefelsäure (HENRY, PAGET, *Soc.* **1928**, 73, 81). Bei der Reduktion von Thymochinon mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure (CONANT, FIESER, *Am. Soc.* **45**, 2201) sowie mit Titantrichlorid in wenig Aceton (WHEELER, BOST, *Am. Soc.* **50**, 2003) oder mit Phenylhydrazin in Benzol (GIACALONE, *G.* **58**, 411). Wurde auch bei der Einw. von gärender Hefe auf Thymochinon erhalten (LÜERS, MENGELE, *Bio. Z.* **179**, 242). — F: 141,5° (C., F.), 142° (H., P.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1305,6 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, STARCZEWSKA, *J. Chim. phys.* **23**, 822; vgl. VALEUR, *C. r.* **125** [1897], 873; *A. ch.* [7] **21** [1900], 479). Oxydations-Reduktionspotential des Systems Thymohydrochinon/Thymochinon in 0,1 n-Salzsäure und in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 0° und 25°: CONANT, FIESER. — Bactericide Wirkung: COOPER, FORSTNER, *Biochem. J.* **18**, 944; *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 94 T; *C.* **1926** II, 239. — Bis-phenylurethan $C_{24}H_{24}O_4N_2$. F: 232—233° (SHERK, *Am. J. Pharm.* **93**, 118; *C.* **1921** III, 218).

I. II. III. IV.

2.5-Dimethoxy-p-cymol, Thymohydrochinon-dimethyläther $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3)_2$ (H 945). Gibt mit α-Naphthylisocyanat und Aluminiumchlorid in Petroläther eine krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 240—241° (SHERK, *Am. J. Pharm.* **93**, 123; *C.* **1921** III, 218).

2.5-Diacetoxy-p-cymol, Thymohydrochinon-diacetat $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Thymohydrochinon mit Acetylchlorid (BARGELLINI, *G.* **53**, 238). Aus Thymochinon beim Erhitzen mit Zinkstaub und Acetanhydrid (B.). — Nadeln (aus Wasser). F: 73—75°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln.

5-Oxy-2-rhodan-p-cymol, 4-Rhodan-5-methyl-2-isopropyl-phenol, 4-Rhodanthymol $C_{11}H_{13}ONS$, Formel IV. *B.* Aus Thymol durch Einw. von Rhodan in Tetrachlorkohlenstoff (KAUFMANN, GAERTNER, *B.* **57**, 934) oder von Natriumrhodanid und Brom in Methanol bei 10—15° (K., *Ar.* **1929**, 210). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 108—109° (K., G.), 105° (K.). Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff (K., G.).

V. VI. VII.

18. ***3.4¹-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Dimethyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-carbinol*** $C_{10}H_{14}O_2$, Formel V.

Verbindung $C_{20}H_{24}O_2$ (H 946; E I 452). Ist als Bis-[4.4.7-trimethyl-chroman]-spiran-(2.2') $C_{23}H_{28}O_2$ (Formel VI; Syst. Nr. 2677) erkannt worden (NIEDERL, *M.* **60** [1932], 151; BAKER, BESLEY, *Soc.* **1939**, 197).

19. ***4.6-Dioxy-1.3-diäthyl-benzol, 4.6-Diäthyl-resorcin*** $C_{10}H_{14}O_2$, Formel VII. *B.* Durch Reduktion von 5-Äthyl-resacetophenon (WEISS, KRATZ, *M.* **51**, 393) oder von 4.6-Diacetyl-resorcin (KLARMANN, *Am. Soc.* **48**, 2365; W., KR.) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure. — Blättchen (aus Ligroin). F: 71° (KL.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (W., KR.). — Bactericide Wirkung: KL.

20. ***5-Oxy-1.4-dimethyl-2-[β-oxy-äthyl]-benzol, 4-Oxy-2.5-dimethyl-β-phenäthylalkohol*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.

5-Methoxy-1.4-dimethyl-2-[β-oxy-äthyl]-benzol, 4-Methoxy-2.5-dimethyl-β-phenäthylalkohol $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Methoxy-2.5-dimethyl-β-phenäthylamin mit Natriumnitrit in 30%iger Essigsäure (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* **1929**, 2379). — Schwach süßlich riechendes gelbes Öl. $Kp_{0,25}$: 125—126°.

Schwer löslich in heißem Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe. — Liefert beim Kochen mit 45%iger Bromwasserstoffsäure 4-Methoxy-2.5-dimethyl-β-phenäthylbromid. Beim Behandeln mit Phosphorpentabromid entsteht eine unter 12 mm Druck bei 180—200° übergehende Verbindung, die beim Kochen mit alkoh. Kaliumcyanid-Lösung und folgenden Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge β-[3-Brom-4-methoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure liefert.

21. ***3.6-Dioxy-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, 3.6-Dioxy-durol, 2.3.5.6-Tetramethyl-hydrochinon, Durohydrochinon*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 948). *B.* Bei der Reduktion von Durochinon mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure auf dem Wasserbad (CONANT, FIESER, *Am. Soc.* **45**, 2200). — Blättchen (aus Wasser). F: 226—227° (C., F.), 233° (nach geringem Sintern bei 220°) (SMITH, DOBROVOLNY, *Am. Soc.* **48**, 1423). Oxydations-Reduktionspotential des Systems Durohydrochinon/Durochinon in alkoholischer und wäßrig-alkoholischer Salzsäure verschiedener Konzentration bei 0° und 25°: C., F. — Oxydiert sich nicht an der Luft (C., F.).

[Formel: Benzolring mit CH_3, HO, CH_3, CH_3, OH, CH_3]

3.6-Diacetoxy-durol, Durohydrochinon-diacetat $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3)_4C_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 948). Zur Bildung aus Durohydrochinon und Acetanhydrid vgl. SMITH, DOBROVOLNY, *Am. Soc.* **48**, 1423. — Nadeln (aus Alkohol). F: 207°.

22. ***5.5-Pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-diol-(1.3)*** $C_{10}H_{14}O_2$ = $H_2C\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{C(OH)\cdot CH}_{CH\text{——}C\cdot OH}$ s. bei 1.1-Pentamethylen-cyclopentandion-(2.4), Syst. Nr. 668.

4-Nitro-5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-diol-(1.3)-dimethyläther, 4-Nitro-1.3-dimethoxy-5-cyclohexanspiro-0.1.2-dicyclopenten $C_{12}H_{17}O_4N$ = $H_2C\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{C(O\cdot CH_3)\cdot CH}_{C(NO_2)\text{——}C\cdot O\cdot CH_3}$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 4-Nitro-5.5-pentamethylen-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-diol-(1.3) (Syst. Nr. 668) in Alkalilauge (HASSEL, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1840). Durch Oxydation von 3-Methoxy-1.1-pentamethylen-cyclopenten-(3)-dion-(2.5)-oxim-(2) in wäßr. Aceton mit Kaliumferricyanid-Lösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat bei 30—40° und Behandlung des mit Äther extrahierten Reaktionsprodukts mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge (H., I.). — Hellgelbe Prismen. F: 70—73°.

I. [Formel: HC, CH, CH, CH_2, CH_2, CH·OH, HC, CH, CH—CH(OH)]   II. [Formel: HO·HC, CH, CH—CH_2, CH_2, CH, HO·HC, CH, CH—CH]

23. ***2.5-Methylen-bicyclo-[0.3.4]-nonen-(3 oder 7)-diol-(7.8 oder 3.4), Dicyclopentadienglykol*** $C_{10}H_{14}O_2$, Formel I oder II oder Gemisch beider. *B.* Aus dem Dicyclopentadienoxyd von WIELAND, BERGEL (vgl. dazu ALDER, STEIN, *A.* **485** [1931], 235) beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° (WIELAND, BERGEL, *A.* **446**, 29). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120°; ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in Wasser (W., B.).

6. Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{16}O_2$.

1. ***2.4-Dioxy-1-pentyl-benzol, 4-Pentyl-resorcin, 4-n-Amyl-resorcin*** $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dioxy-n-valerophenon mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure (DOHME, COX, MILLER, *Am. Soc.* **48**, 1692; SHARP & DOHME, D.R.P. 488419; *Frdl.* **16**, 2865). — Krystalle. F: 71,5—73°; Kp_{6-7}: 168—170° (D., C., M.; SH. & D., D.R.P. 488419). Löslich in ca. 500 Tln. Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und pflanzlichen Ölen (SH. & D., D.R.P. 488419). — Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine grünlichgelbe Färbung. — Bactericide Wirkung: D., C., M., *Am. Soc.* **48**, 1689.

[Formel: Benzolring mit $CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$, OH, OH]

2. ***[α.β-Dioxy-n-amyl]-benzol, α-Propyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 1-Phenyl-pentandiol-(1.2)*** $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$[1]). Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Propylbenzylketon (LÉVY, GOMBINSKA, *C. r.* **188**, 713).

[1]) Diese Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von LÉVY, DVOLEITZKA-GOMBINSKA (*Bl.* [4] **49**, 1773, 1774) näher beschrieben.

3. *[δ.ε-Dioxy-n-amyl]-benzol. 1-Phenyl-pentandiol-(4.5). [γ-Phenyl-propyl]-äthylenglykol* $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von α-[γ-Phenyl-propyl]-cholin im Vakuum (v. Braun, Münch, *B.* **59**, 1944). Durch längeres Erhitzen von [γ-Phenyl-propyl]-äthylenoxyd mit der 5-fachen Menge Wasser im Rohr auf 180° (v. B., M., *B.* **59**, 1945). — Dickes, schwach gelbes Öl. Kp_{17}: 220—225°.

4. *[α.β-Dioxy-β-methyl-butyl]-benzol, α-Methyl-α-äthyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 2-Methyl-1-phenyl-butandiol-(1.2)* $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. Zur Konfiguration der beiden nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. Tiffeneau, Lévy, *C. r.* **176**, 1724; *Bl.* [4] **41**, 1351; vgl. dagegen Pascual, *An. Soc. españ.* **26**, 219; *C.* **1928** II, 2638.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Phenylacetylcarbinol durch Einw. von 3 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther (Tiffeneau, Lévy, *C. r.* **176**, 313; **178**, 1725; *Bl.* [4] **33**, 765). — Nadeln (aus Petroläther + Benzol). F: 85° (T., L., *C. r.* **176**, 313; **178**, 1725; *Bl.* [4] **33**, 766), 83—84° (T., L., *Bl.* [4] **41**, 1356). 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 20° 0,34 g (T., L., *Bl.* [4] **33**, 766). — Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 0° α-Äthyl-α-phenyl-aceton (T., L., *C. r.* **176**, 313; **178**, 1724; **186**, 86; *Bl.* [4] **33**, 766; **41**, 1357); bei Anwendung von 8%iger Schwefelsäure erhält man α-Äthyl-α-phenyl-propionaldehyd, bei Anwendung von stärkerer Säure entsteht ein Gemisch beider Verbindungen (T., L., *C. r.* **183**, 1113). — Hypnotische Wirkung: T., Dorlencourt, *C. r.* **176**, 1344; T., Lévy, *Bl.* [4] **33**, 740.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus Phenylpropionylcarbinol durch Einw. von 5 Mol Methylmagnesiumbromid in Äther (Tiffeneau, Lévy, *C. r.* **178**, 1725; *Bl.* [4] **41**, 1356). — Krystalle (aus Äther + Petroläther oder Benzol + Petroläther). F: 73° (T., L., *C. r.* **178**, 1725), 73—74° (T., L., *Bl.* [4] **41**, 1356). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (T., L., *Bl.* [4] **41**, 1356). — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure α-Äthyl-α-phenyl-aceton (T., L., *C. r.* **178**, 1725; *Bl.* [4] **41**, 1357).

5. *2.4-Dioxy-1-isoamyl-benzol, 4-Isoamyl-resorcin, 2-Methyl-4-[2.4-dioxy-phenyl]-butan* $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Isobutyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink in heißer Salzsäure (Dohme, Cox, Miller, *Am. Soc.* **48**, 1692; Sharp & Dohme, D.R.P. 488419, 489117; *Frdl.* **16**, 2865, 2867). — F: 61—62,5° (D., C., M.), 64—65° (Sh. & D., D.R.P. 488419). Kp_5: 177—178° (D., C., M.; Sh. & D., D.R.P. 489117). Löslich in ca. 800 Tln. Wasser von 23°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und pflanzlichen Ölen (Sh. & D., D.R.P. 488419). — Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine grünlichgelbe Färbung (D., C., M.). — Bactericide Wirkung: D., C., M., *Am. Soc.* **48**, 1689.

$CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$
OH
OH

6. *2-Oxy-1-[γ-oxy-isoamyl]-benzol, 2-Methyl-4-[2-oxy-phenyl]-butanol-(2), 2-Oxy-α.α-dimethyl-hydrozimtalkohol* $C_{11}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Melilotsäure-äthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther bei 0° (Claisen, *B.* **54**, 202). — Krystalle (aus Chloroform, Ligroin oder Cyclohexan). F: 112—112,5°. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Kondensiert sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure zu 2.2-Dimethyl-chroman.

7. *[α.β-Dioxy-isoamyl]-benzol, α-Isopropyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 2-Methyl-4-phenyl-butandiol-(3.4)* $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$[1]). Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Isopropyl-benzyl-keton (Lévy, Gombinska, *C. r.* **188**, 713).

8. *[β.γ-Dioxy-isoamyl]-benzol, α.α-Dimethyl-α'-benzyl-äthylenglykol, 2-Methyl-4-phenyl-butandiol-(2.3)* $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. Inaktive Form. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf inaktiven α-Oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester in Äther (Lévy, *Bl.* [4] **33**, 1662). — Nadeln (aus Petroläther). F: 64—65°; Kp_{21}: 165—167° (L.). Sehr leicht löslich in Alkohol; bei 20° enthalten 100 g gesättigte wäßrige Lösung 1 g (L.). — Gibt bei der Einw. von eiskalter konzentrierter Schwefelsäure oder beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure Isopropyl-benzyl-keton (L.). — Hypnotische Wirkung: Tiffeneau, Dorlencourt, *C. r.* **176**, 1345 Anm. 2.

9. *Diäthyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol, 3-[2-Oxy-phenyl]-pentanol-(3), α.α-Diäthyl-saligenin* $C_{11}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ (H 948). Physiologisches Verhalten: J. Boedler in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 229.

[1]) Vgl. Anm. auf S. 902.

10. *α.α.α'-Trimethyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 2-Methyl-3-phenyl-butandiol-(2.3)* $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ (E I 453). *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf eine äther. Lösung von Atrolactinsäure-äthylester (ROGER, *Soc.* **127**, 522). — Nadeln (aus Petroläther). F: 83,5—84,5°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine schwache gelblichgrüne Färbung, die beim Aufbewahren in Rosa übergeht.

11. *4-[α.β-Dioxy-isobutyl]-toluol, α.α-Dimethyl-α'-p-tolyl-äthylenglykol, 2-Methyl-1-p-tolyl-propandiol-(1.2)* $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ (E I 453). Liefert bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure 2-p-Tolyl-butanon-(3) (TIFFENEAU, LÉVY, *C. r.* **184**, 1467).

12. *4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzylalkohol, Thymotinalkohol* $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 949). Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 229.

[Formel: Benzolring mit CH_3, $CH_2 \cdot OH$, HO, $CH(CH_3)_2$]

7. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{18}O_2$.

1. *2.4-Dioxy-1-n-hexyl-benzol, 4-n-Hexyl-resorcin, 1-[2.4-Dioxy-phenyl]-hexan*, Caprokol, Alkorcin $C_{12}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Caproyl-resorcin mit amalgamiertem Zink und heißer Salzsäure (DOHME, COX, MILLER, *Am. Soc.* **48**, 1691; TWISS, *Am. Soc.* **48**, 2211; vgl. SHARP & DOHME, D.R.P. 488419, 489117; *Frdl.* **16**, 2866, 2869). — Nadeln (aus Benzol oder Petroläther), Plättchen (aus Ligroin). F: 67—68° (TWISS), 67,5—69° (D., C., M.). Kp_{6-7}: 178—180° (D., C., M.); Kp_{13-14}: 198—200° (TWISS); Kp_{14-16}: 198—199° (HOUBEN, WOLLENWEBER, *Bio. Z.* **204**, 451); Kp_{760}: 333—335° (unter geringer Zersetzung) (TWISS; H., W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und pflanzlichen Ölen, schwer in Petroläther (D., C., M.; vgl. TWISS). Wasser löst bei 18° 0,05% (TWISS; H., W.), 30%iger Alkohol ca. 1% (H., W.). Löst sich in Alkalilauge, Sodalösung, Borax-Lösung und in konz. Schwefelsäure (TWISS). Wird von sehr verd. Ammoniak leicht kolloidal gelöst (H., W.). Zeigt in Benzol oder Nitrobenzol kein normales kryoskopisches Verhalten (TWISS, *Am. Soc.* **48**, 2209). Erniedrigt die Oberflächenspannung von Wasser beträchtlich, weniger die von Glycerin (LEONARD, FEIRER, *Bl. Johns Hopkins Hosp.* **41**, 26; *C.* **1927** II, 1711).

[Formel: Benzolring mit $CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$, OH, OH]

Bräunt sich am Licht (TWISS, *Am. Soc.* **48**, 2209). Wird durch Salpetersäure vollständig zerstört (TWISS). Gibt mit Brom ein öliges Dibromderivat, das beim Aufbewahren Bromwasserstoff abspaltet (TWISS). Beim Lösen in konz. Schwefelsäure erfolgt allmähliche Sulfurierung (TWISS). Liefert beim Erhitzen mit Kohlendioxyd und Natriumäthylat-Lösung oder mit Ammoniumcarbonat und Wasser unter Druck 4.6-Dioxy-3-n-hexyl-benzoesäure und 2.6-Dioxy-3-n-hexyl-benzoesäure (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 464529; *C.* **1928** II, 1487; *Frdl.* **16**, 2900). Bei der Einw. von Acetessigester in kalter 82%iger Schwefelsäure erhält man 7-Oxy-4-methyl-6-n-hexyl-cumarin (TWISS). — Physiologisches Verhalten, insbesondere bactericide Wirkung: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 231; vgl. ferner DOHME, COX, MILLER, *Am. Soc.* **48**, 1689; LEONARD, *Sci.* **62**, 411; *C.* **1926** I, 1231; LEONARD, FEIRER, *Bl. Johns Hopkins Hosp.* **41**, 26; *C.* **1927** II, 1711; WEISS, *Z. ang. Ch.* **40**, 399. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine grünlichgelbe Färbung (DOHME, COX, MILLER, *Am. Soc.* **48**, 1691; TWISS, *Am. Soc.* **48**, 2211).

2-Oxy-4-methoxy-1-n-hexyl-benzol, 4-n-Hexyl-resorcin-1-methyläther $C_{13}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-n-Hexyl-resorcin durch Einw. der berechneten Menge Dimethylsulfat (TWISS, *Am. Soc.* **48**, 2211). — Öl. Löslich in Alkalilauge. Zeigt in Benzol normales kryoskopisches Verhalten.

2.4-Dimethoxy-1-n-hexyl-benzol, 4-n-Hexyl-resorcin-dimethyläther $C_{14}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-n-Hexyl-resorcin durch Einw. von Dimethylsulfat in Natronlauge (TWISS, *Am. Soc.* **48**, 2211). — Öl. Kp_{12}: 164—165°. Unlöslich in Alkalilauge. Zeigt in Benzol normales kryoskopisches Verhalten.

2.4-Diacetoxy-1-n-hexyl-benzol, 4-n-Hexyl-resorcin-diacetat $C_{16}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-n-Hexyl-resorcin durch Einw. von Acetylchlorid auf dem Wasserbad (TWISS, *Am. Soc.* **48**, 2211). — Öl. Kp_{15}: 198—199°.

2. *α-Methyl-α-propyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 2-Methyl-1-phenyl-pentandiol-(1.2)* $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Propylmagnesiumhalogenid auf Phenylacetylcarbinol (TIFFENEAU, LÉVY, JULLIEN, *Bl.* [4] **49** [1931], 1792). — F: 59—60° (T., L., J.). — Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure erhält man 2-Phenyl-hexanon-(3) und 3-Phenyl-hexanon-(2) (T., L., *C. r.* **186**, 86; T., L., J.).

3. ***2.4-Dioxy-1-isohexyl-benzol, 4-Isohexyl-resorcin, 2-Methyl-5-[2.4-dioxy-phenyl]-pentan*** $C_{12}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Isoamyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink und heißer Salzsäure (DOHME, COX, MILLER, *Am. Soc.* **48**, 1692; SHARP & DOHME, D.R.P. 489117; *Frdl.* **16**, 2867). — F: 70—71,5°; Kp_{6-7}: 182—183° (D., C., M.; SH. & D., D.R.P. 489117). — Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine grünlich-gelbe Färbung (D., C., M.). — Bactericide Wirkung: D., C., M., *Am. Soc.* **48**, 1689.

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, OH, OH (Formel)

4. ***[3.4-Dioxy-hexyl-(3)]-benzol, α.α'-Diäthyl-α-phenyl-äthylenglykol, 3-Phenyl-hexandiol-(3.4)*** $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten aus Äthylpropionylcarbinol und Phenylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **33**, 744). — Nadeln (aus Petroläther). F: 49—50°. Kp_{15}: 160° bis 161°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit eiskalter konzentrierter Schwefelsäure 3-Phenyl-hexanon-(4). — Hypnotische Wirkung: T., DORLENCOURT, *C. r.* **176**, 1345.

5. ***α.α-Diäthyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 2-Äthyl-1-phenyl-butandiol-(1.2)*** $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$.

a) ***Rechtsdrehendes α.α-Diäthyl-α'-phenyl-äthylenglykol*** $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Neben der racem. Verbindung bei der Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf das Hydrochlorid des linksdrehenden 2-Amino-1.1-diäthyl-2-phenyl-äthanols-(1) in verd. Salzsäure oder Essigsäure (McKENZIE, LESSLIE, *B.* **62**, 292). — Konnte nicht optisch rein erhalten werden (McK., L.). — Halbfestes Öl. Zeigt in alkoh. Lösung schwache Rechtsdrehung (McK., L.). — Wird durch alkoh. Kalilauge nicht racemisiert (McK., L.). — Physiologische Wirkung: TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **176**, 1345.

b) ***Linksdrehendes α.α-Diäthyl-α'-phenyl-äthylenglykol*** $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von l-Mandelsäure-äthylester auf 3,5 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther (McKENZIE, LESSLIE, *B.* **62**, 291). — Nadeln (aus Petroläther). F: 48—48,5° (McK., L.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton (McK., L.). $[\alpha]_D$: —26° (Alkohol; c = 2), —32° (Aceton; c = 2) (McK., L.). — Physiologische Wirkung: TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **176**, 1345.

c) ***Inakt. α.α-Diäthyl-α'-phenyl-äthylenglykol*** $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$ (H 950). *B.* Aus inakt. 2-Amino-1.1-diäthyl-2-phenyl-äthanol-(1) durch Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung bei 0° (McKENZIE, ROGER, *Soc.* **1927**, 575; vgl. a. McK., LESSLIE, *B.* **62**, 292). — Nadeln (aus Petroläther). F: 89—89,5° (McK., R.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung (McK., R.). — Gibt beim Behandeln mit eiskalter konzentrierter Schwefelsäure 3-Phenyl-hexanon-(4) (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **33**, 740). Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in Benzol oder von siedender konzentrierter Oxalsäure-Lösung bildet sich α.α-Diäthyl-α'-phenyl-äthylenoxyd (T., L.). Beim Kochen mit verdünnter Oxalsäure-Lösung oder verd. Schwefelsäure oder bei der Destillation in Gegenwart von Bimsstein erhält man α.α-Diäthyl-α'-phenyl-äthylenoxyd und Diäthyl-phenyl-acetaldehyd (T., L.). — Hypnotische Wirkung: T., DORLENCOURT, *C. r.* **176**, 1344; T., LÉVY, T., *Bl.* [4] **33**, 740.

Monoacetat $C_{14}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$ (?). Die von TIFFENEAU, DORLENCOURT (*A. ch.* [8] **16** [1909], 251) als Diacetat des α.α-Diäthyl-α'-phenyl-äthylenglykols beschriebene Verbindung (H **6**, 950) ist als Monoacetat erkannt (TI., D., *C. r.* **176**, 1345 Anm. 1; TI., LÉVY, *Bl.* [4] **33**, 741 Anm. 1). — Hypnotische Wirkung: TI., D., *C. r.* **176**, 1345.

6. ***β-Methyl-β-äthyl-α-phenyl-trimethylenglykol, 2-Methyl-2-äthyl-1-phenyl-propandiol-(1.3)*** $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol Methyläthylacetaldehyd, etwas mehr als 2 Mol Benzaldehyd und alkoh. Kalilauge unter Kühlung (FRANKE, STERN, *M.* **49**, 22). — Sehr zähes, etwas grünliches Öl. Kp_{17}: 188—190° (unkorr.). Erstarrt nicht bei —19°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung sek.-Butyl-phenyl-keton und Benzoesäure. Beim Leiten von Wasserdampf in eine Suspension des Glykols in 14%iger Schwefelsäure entstehen β-Methyl-β-äthyl-styrol und 5-Methyl-5-äthyl-4-phenyl-1.3-dioxan.

Diacetat $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von β-Methyl-β-äthyl-α-phenyl-trimethylenglykol mit Acetanhydrid (FRANKE, STERN, *M.* **49**, 22). — Viscose, fast farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{20}: 189—191°.

7. ***α-Methyl-α-isopropyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 2.3-Dimethyl-1-phenyl-butandiol-(1.2)*** $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konfiguration der beiden nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1351; vgl. dagegen PASCUAL, *An. Soc. españ.* **26**, 219; *C.* **1928** II, 2638.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Phenylisobutyrylcarbinol bei der Einw. von überschüssigem Methylmagnesiumjodid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1357). — Krystalle (aus Benzol oder Äther + Petroläther). F: 124—125°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus Phenylacetylcarbinol und Isopropylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1357). — Krystalle (aus Petroläther). F: 98—99°.

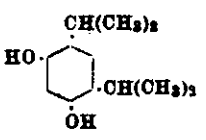
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure erhält man aus beiden Formen α-Isopropyl-α-phenyl-aceton (TIFFENEAU, LÉVY, *C. r.* **186**, 86).

8. ***4.6-Dioxy-1.3-dipropyl-benzol, 4.6-Dipropyl-resorcin*** $C_{12}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4.6-Dipropionyl-resorcin mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (KLARMANN, *Am. Soc.* **48**, 2365). — Krystalle. F: 59° (unkorr.). — Bactericide Wirkung: KL.

(Formel: $CH_2\cdot C_2H_5$; HO; $CH_2\cdot C_2H_5$; OH)

9. ***1¹.2¹-Dioxy-1.2-diisopropyl-benzol, 1.2-Bis-[α-oxy-isopropyl]-benzol, ω.ω.ω′.ω′-Tetramethyl-o-xylylenglykol*** $C_{12}H_{18}O_2$ = $HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Phthalsäuredimethylester und Methylmagnesiumbromid in Benzol anfangs bei Zimmertemperatur, später auf dem Wasserbad, neben einem roten, öligen Produkt (OTT, *B.* **61**, 2123). — Krystalle (aus Benzol und Äther). F: 166°.

10. ***4.6-Dioxy-1.3-diisopropyl-benzol, 4.6-Diisopropyl-resorcin*** $C_{12}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Resorcin und Isopropylalkohol in Gegenwart von 70%iger Schwefelsäure bei 80°, neben geringeren Mengen 4-Isopropyl-resorcin (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 737). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 162°. Unlöslich in Wasser, löslich in Lauge. — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.



4-Oxy-6-methoxy-1.3-diisopropyl-benzol, 4.6-Diisopropyl-resorcin-monomethyläther $C_{13}H_{20}O_2 = (C_3H_7)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Resorcin-monomethyläther und Isopropylalkohol in Gegenwart von verd. Schwefelsäure (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 738). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. Unlöslich in Kalilauge.

4.6-Dimethoxy-1.3-diisopropyl-benzol, 4.6-Diisopropyl-resorcin-dimethyläther $C_{14}H_{22}O_2 = (C_3H_7)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resorcin-dimethyläther und Isopropylalkohol in Gegenwart von verd. Schwefelsäure, neben 4-Isopropyl-resorcin-dimethyläther (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 738). — Nadeln (aus Methanol). F: 41°. Unlöslich in Alkalilaugen.

11. ***1¹.4¹-Dioxy-1.4-diisopropyl-benzol, 1.4-Bis-[α-oxy-isopropyl]-benzol, ω.ω.ω′.ω′-Tetramethyl-p-xylylenglykol*** $C_{12}H_{18}O_2$ = $HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (E I 454). *B.* Durch Einw. von überschüssigem Methylmagnesiumbromid auf 1.4-Diacetylbenzol in siedendem Äther (OTT, *B.* **61**, 2122). Zur Bildung aus Terephthalsäure-dimethylester und Methylmagnesiumjodid vgl. BOGERT, NISSON, *Pr. nation. Acad. USA.* **10**, 427; *C.* **1925** I, 62. — Krystalle (aus Benzol und Äther). F: 140° (O.). — Zeigt nur geringe physiologische Wirkungen (B., N.).

12. ***5.2¹-Dioxy-1-methyl-2-äthyl-4-isopropyl-benzol, 4-[α-Oxy-äthyl]-thymol*** $C_{12}H_{18}O_2$, Formel I.

(Formeln: I. CH_3; $\cdot CH(OH)\cdot CH_3$; HO; $CH(CH_3)_2$ — II. CH_3; $\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$; HO; $CH(CH_3)_2$)

5-Oxy-1-methyl-2-[β-chlor-α-oxy-äthyl]-4-isopropyl-benzol, 4-[β-Chlor-α-oxy-äthyl]-thymol $C_{12}H_{17}O_2Cl$, Formel II. *B.* Aus gleichen Teilen Chloracetal und Thymol in Eisessig + konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (HINSBERG, D.R.P. 364039; *C.* **1923** II, 912; *Frdl.* **14**, 1280). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 160° unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Löslich in Alkohol und Essigsäure. Löst sich in verd. Natronlauge bei Zusatz von etwas Alkohol, beim Kochen der Lösung entsteht ein rötlicher Niederschlag.

8. Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{20}O_2$.

1. ***2.4-Dioxy-1-n-heptyl-benzol, 4-n-Heptyl-resorcin*** $C_{13}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von n-Hexyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink in heißer Salzsäure (DOHME, COX, MILLER, *Am. Soc.* **48**, 1692; SHARP & DOHME, D.R.P. 489117; *Frdl.* **16**, 2867). — F: 73—74,5°; Kp_{6-7}: 186—188° (D., C., M.; SH. & D.). — Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine grünlichgelbe Färbung (D., C., M.). — Bactericide Wirkung: D., C., M., *Am. Soc.* **48**, 1689.

(Formel: $CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$; OH; OH)

2. ***[α.γ-Dioxy-α-methyl-n-hexyl]-benzol, α-Methyl-α′-propyl-α-phenyl-trimethylenglykol, 2-Phenyl-heptandiol-(2.4)*** $C_{13}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Heptanol-(4)-on-(2) und Phenylmagnesiumbromid in Äther

(GRIGNARD, DUBIEN, *A. ch.* [10] 2, 313). — Sehr viscose Flüssigkeit. Kp_5: 151—152°. D_4^{11}: 1,021. n_D^{11}: 1,5170.

3. ***α-Methyl-α-butyl-α′-phenyl-äthylenglykol, 2-Methyl-1-phenyl-hexandiol-(1.2)*** $C_{13}H_{20}O_2$ = C_6H_5·CH(OH)·C(CH_3)(OH)·[CH_2]$_3$·CH_3. *B.* Durch Einw. von Butylmagnesiumhalogenid auf Phenylacetylcarbinol (TIFFENEAU, LÉVY, JULLIEN, *Bl.* [4] 49 [1931], 1792). — F: 49—50° (T., L., J.). — Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure erhält man α-Butyl-α-phenyl-aceton (T., L., *C. r.* 186, 86; T., L., J.).

4. ***α-Äthyl-α-propyl-α′-phenyl-äthylenglykol, 2-Äthyl-1-phenyl-pentandiol-(1.2)*** $C_{13}H_{20}O_2$ = C_6H_5·CH(OH)·C(C_2H_5)(OH)·CH_2·C_2H_5. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] 41, 1351; vgl. dagegen PASCUAL, *An. Soc. españ.* 26, 219; *C.* 1928 II, 2638.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Phenylbutyrylcarbinol und 4 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] 41, 1357). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: ca. 99—100°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus Phenylpropionylcarbinol und Propylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] 41, 1357). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 94—95°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure liefern beide Formen 3-Phenyl-heptanon-(4) (TIFFENEAU, LÉVY, *C. r.* 186, 86).

5. ***α.α-Diäthyl-α′-benzyl-äthylenglykol, 3-Äthyl-1-phenyl-pentandiol-(2.3)*** $C_{13}H_{20}O_2$ = C_6H_5·CH_2·CH(OH)·C(OH)(C_2H_5)$_2$ (vgl. E I 454). *B.* Aus Benzylglykolsäureäthylester durch Einw. von 4 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther (LÉVY, *Bl.* [4] 33, 1663). — Nadeln (aus Petroläther). F: 79—80°. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure oder beim Behandeln mit eiskalter konzentrierter Schwefelsäure ein Öl vom Kp_{50}: 160—170°, das ein bei 160—161° schmelzendes Semicarbazon liefert.

6. ***α-Methyl-α-isobutyl-α′-phenyl-äthylenglykol, 2.4-Dimethyl-1-phenyl-pentandiol-(1.2)*** $C_{13}H_{20}O_2$ = C_6H_5·CH(OH)·C(CH_3)(OH)·CH_2·CH(CH_3)$_2$. *B.* Aus Phenylacetylcarbinol und Isobutylmagnesiumhalogenid (TIFFENEAU, LÉVY, JULLIEN, *Bl.* [4] 41 [1931], 1792). — F: 87—88° (T., L., J.). — Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure erhält man 2-Methyl-5-phenyl-hexanon-(4) (TIFFENEAU, LÉVY, *C. r.* 186, 86; T., L., J.).

7. ***α-Methyl-α′.α′-diäthyl-α-phenyl-äthylenglykol, 3-Äthyl-2-phenyl-pentandiol-(2.3)*** $C_{13}H_{20}O_2$ = C_6H_5·C(CH_3)(OH)·C(OH)(C_2H_5)$_2$. *B.* Durch längeres Erhitzen von 1 Mol Atrolactinsäure-äthylester mit 12 Mol Äthylmagnesiumbromid (ROGER, *Soc.* 127, 523). — Nadeln (aus Petroläther). F: 70—71°. — Wird beim Behandeln mit Schwefelsäure (D: 1,55) flüssig; gleichzeitig tritt ein campherähnlicher Geruch auf. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine schwache gelbgrüne Färbung.

8. ***α-Äthyl-α-isopropyl-α′-phenyl-äthylenglykol, 2-Methyl-3-äthyl-4-phenyl-butandiol-(3.4)*** $C_{13}H_{20}O_2$ = C_6H_5·CH(OH)·C(C_2H_5)(OH)·CH(CH_3)$_2$. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] 41, 1351; vgl. dagegen PASCUAL, *An. Soc. españ.* 26, 219; *C.* 1928 II, 2638.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Phenylisobutyrylcarbinol und 5 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther (T., L., *Bl.* [4] 41, 1357). — Krystalle (aus Petroläther). F: 113°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus Phenylpropionylcarbinol und 5 Mol Isopropylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] 41, 1357). — Krystalle (aus Petroläther). F: 75°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure erhält man aus beiden Formen 2-Methyl-4-phenyl-hexanon-(3) (TIFFENEAU, LÉVY, *C. r.* 186, 86).

9. ***α.α′-Dimethyl-α-isopropyl-α′-phenyl-äthylenglykol, 2.3-Dimethyl-4-phenyl-pentandiol-(3.4)*** $C_{13}H_{20}O_2$ = C_6H_5·C(CH_3)(OH)·C(CH_3)(OH)·CH(CH_3)$_2$. *B.* Aus Methylisopropylacetylcarbinol durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther; wurde nicht rein erhalten (UMNOWA, *Bl.* [4] 43, 570; FAWORSKI, Ж. 60, 392). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{14}: 153—155°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Kaliumdisulfat-Lösung Acetophenon.

10. ***α-Methyl-α′-tert.-butyl-α-phenyl-äthylenglykol, 2.2-Dimethyl-4-phenyl-pentandiol-(3.4)*** $C_{13}H_{20}O_2$ = C_6H_5·C(CH_3)(OH)·CH(OH)·C(CH_3)$_3$. *B.* Aus tert.-Butyl-acetyl-carbinol und Phenylmagnesiumbromid in Äther (WASSILJEW, *Bl.* [4] 43, 567; FAWORSKI, Ж. 60, 388). — F: 82,5°.

11. ***α-Methyl-α′-tert.-butyl-α′-phenyl-äthylenglykol, 2.2-Dimethyl-3-phenyl-pentandiol-(3.4)*** $C_{13}H_{20}O_2$ = $\frac{C_6H_5}{(CH_3)_3C}$>C(OH)·CH(CH_3)·OH. *B.* Aus Methyl-trimethylacetyl-carbinol und Phenylmagnesiumbromid in Äther (WASSILJEW, *Bl.* [4] 43, 567; FAWORSKI, Ж. 60, 388). — F: 94°.

12. ***α.α-Dimethyl-α'-isopropyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 2.4-Dimethyl-3-phenyl-pentandiol-(2.3)*** $C_{13}H_{20}O_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Dimethyl-isobutyryl-carbinol und Phenylmagnesiumbromid in Äther (UMNOWA, *Bl.* [4] **43**, 568; FAWORSKI, Ж. **60**, 390). — Prismen (aus Ligroin). F: 75—76°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Kaliumdisulfat-Lösung Aceton und Isopropylphenylketon.

9. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{22}O_2$.

1. ***2.4-Dioxy-1-n-octyl-benzol, 4-n-Octyl-resorcin*** $C_{14}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von n-Heptyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink in heißer Salzsäure (DOHME, COX, MILLER, *Am. Soc.* **48**, 1692; SHARP & DOHME, D.R.P. 489117; *Frdl.* **16**, 2867). — F: 74—75°; Kp_{4-7}: 199—201° (D., C., M.; SH. & D., D.R.P. 489117). — Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine grünlichgelbe Färbung (D., C., M.). — Bactericide Wirkung: D., C., M., *Am. Soc.* **48**, 1689.

$CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2$ (Benzolring) $\cdot OH$, OH

2. ***α-Äthyl-α-butyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 2-Äthyl-1-phenyl-hexandiol-(1.2)*** $C_{14}H_{22}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. TIFFENEAU, LÉVY, *C. r.* **178**, 1724; *Bl.* [4] **41**, 1351; vgl. aber auch PASCUAL, *An. Soc. españ.* **26**, 219; *C.* **1928** II, 2638.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Phenyl-propionyl-carbinol und 4 Mol Butylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *C. r.* **178**, 1725; *Bl.* [4] **41**, 1358). — Nadeln (aus Petroläther). F: 88—89°. — Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 4-Phenyl-octanon-(3) (T., L., *C. r.* **178**, 1725; **186**, 86). Bei der Einw. von Aceton und Chlorwasserstoff in Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat entsteht eine Aceton-Verbindung vom Kp_{25}: 155—158° (D^0: 0,999), die bei der Hydrolyse mit verd. Salzsäure das ursprüngliche Glykol zurückliefert (T., L., *Bl.* [4] **41**, 1358).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus Phenyl-n-valeryl-carbinol durch Einw. von 5 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *C. r.* **178**, 1725; *Bl.* [4] **41**, 1358). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81—81,5°. — Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 4-Phenyl-octanon-(3) (T., L., *C. r.* **178**, 1725; **186**, 86). Bei der Einw. von Aceton und Chlorwasserstoff in Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat entsteht eine Aceton-Verbindung vom Kp_{30}: 170—173° (D^0: 0,992), die bei der Hydrolyse mit verd. Salzsäure das ursprüngliche Glykol zurückliefert (T., L., *Bl.* [4] **41**, 1358).

3. ***α.α'-Dipropyl-α-phenyl-äthylenglykol, 4-Phenyl-octandiol-(4.5)*** $C_{14}H_{22}O_2$ = $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butyroin durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **33**, 751). — Krystalle (aus Petroläther). F: 59—60°. Kp_{16}: 178—179°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit eiskalter konzentrierter Schwefelsäure 4-Phenyl-octanon-(5).

4. ***α.α-Dipropyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 2-Propyl-1-phenyl-pentandiol-(1.2)*** $C_{14}H_{22}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Einw. von 4 Mol Propylmagnesiumbromid in Äther auf d-Mandelsäure-äthylester (MCKENZIE, LESSLIE, *B.* **62**, 294). Neben der inakt. Form bei der Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf das Hydrochlorid des linksdrehenden 1-Amino-2-propyl-1-phenyl-pentanols-(2) in verd. Essigsäure (McK., L.). — Tafeln (aus Petroläther). F: 67—68°. Leicht löslich in Aceton oder Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +26,4° (Alkohol; c = 2). — Wird durch alkoh. Kalilauge nicht racemisiert.

b) Inaktive Form. *B.* Aus inakt. Mandelsäure-äthylester durch Einw. von Propylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **33**, 749). Durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf das Hydrochlorid des racem. 1-Amino-2-propyl-1-phenyl-pentanols-(2) in verd. Essigsäure unter Kühlung (MCKENZIE, LESSLIE, *B.* **62**, 294). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 100—101° (T., L.; McK., L.). Kp_{20}: 175—180°; Kp: ca. 290—300° (T., L.). Sehr leicht löslich in siedendem Benzol, leicht in Alkohol; 100 g einer kalten gesättigten Lösung in 90%igem Alkohol enthalten 10,6 g, 100 g einer wäßr. Lösung enthalten bei 20° 0,05 g (T., L.). — Beim Behandeln mit eiskalter konzentrierter Schwefelsäure entsteht 4-Phenyl-octanon-(5); mit siedender 33%iger Schwefelsäure erhält man sehr geringe Mengen Dipropyl-phenyl-acetaldehyd und ω.ω-Dipropyl-acetophenon (T., L.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rötlichbraune Färbung (McK., L.). — Hypnotische Wirkung: T., L., *C. r.* **176**, 1344.

5. ***α-Äthyl-α-isobutyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 2-Methyl-4-äthyl-5-phenyl-pentandiol-(4.5)*** $C_{14}H_{22}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1351; vgl. dagegen PASCUAL, *An. Soc. españ.* **26**, 219; *C.* **1928** II, 2638.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Phenyl-isovaleryl-carbinol durch Einw. von 5 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1359). — Krystalle (aus Petroläther). F: 90—91°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus Phenylpropionylcarbinol durch Einw. von 3 Mol Isobutylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1359). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 85—86°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure entsteht aus beiden Formen 2-Methyl-5-phenyl-heptanon-(4) (TIFFENEAU, LÉVY, *C. r.* **186**, 86).

6. ***4.6-Dioxy-1.3-dibutyl-benzol, 4.6-Dibutyl-resorcin*** $C_{14}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4.6-Dibutyryl-resorcin mit amalgamiertem Zink und Salzsäure; konnte nicht rein erhalten werden (KLARMANN, *Am. Soc.* **48**, 2365). — Kp_{14}: 194—196°. — Bactericide Wirkung: KL.

[Formel: Benzolring mit $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$, HO, $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$, OH]

7. ***Bis-[1-oxy-cyclohexyl]-acetylen*** $C_{14}H_{22}O_2$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>C(OH) \cdot C:C \cdot C(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>CH_2$ (E I 455). *B.* Neben 1-Acetylenyl-cyclohexanol-(1) beim Behandeln von Cyclohexanon mit Natriumamid in Äther und nachfolgenden Einleiten von Acetylen unter Druck und Eiskühlung (RUPE, MESSNER, KAMBLI, *Helv.* **11**, 453). — Nadeln oder salmiakähnliche Krystalle. F: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzin.

Diacetat $C_{18}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_{10} \cdot C:C \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-acetylen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (RUPE, MESSNER, KAMBLI, *Helv.* **11**, 453). — Gelbliche, krümlige Masse (aus verd. Alkohol). F: 46—47°. Leicht löslich in Alkohol und Benzin.

10. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{24}O_2$.

1. ***2.4-Dioxy-1-n-nonyl-benzol, 4-n-Nonyl-resorcin*** $C_{15}H_{24}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von n-Octyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink in heißer Salzsäure (DOHME, COX, MILLER, *Am. Soc.* **48**, 1692 Anm. b). — Kp_{10}: 220—225°. — Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine grünlichgelbe Färbung.

[Formel: Benzolring mit $CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$, OH, OH]

2. ***α-Methyl-α'-n-hexyl-α-phenyl-äthylenglykol, 2-Phenyl-nonandiol-(2.3)*** $C_{15}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Hexyl-benzoyl-carbinol und Methylmagnesiumjodid in Äther (NICOLLE, *Bl.* [4] **39**, 66). — Siedet unter 16 mm Druck bei 160—180°.

3. ***α-Propyl-α-butyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 2-Propyl-1-phenyl-hexandiol-(1.2)*** $C_{15}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1351; vgl. dagegen PASCUAL, *An. Soc. españ.* **26**, 219; *C.* **1928** II, 2638.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Phenylbutyrylcarbinol durch Einw. von 4 Mol Butylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1359). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 115°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus Phenyl-n-valeryl-carbinol und Propylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1359). — Krystalle (aus Petroläther). F: 91—92°.

Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure geben beide Formen 5-Phenyl-nonanon-(4) (TIFFENEAU, LÉVY, *C. r.* **186**, 86).

4. ***α-Isopropyl-α-butyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 2-Isopropyl-1-phenyl-hexandiol-(1.2), 3-Methyl-2-butyl-1-phenyl-butandiol-(1.2)*** $C_{15}H_{24}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)_2}{[CH_2]_3 \cdot CH_3}$. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1351; vgl. aber auch PASCUAL, *An. Soc. españ.* **26**, 219; *C.* **1928** II, 2638.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Phenyl-isobutyryl-carbinol durch Einw. von 4 Mol Butylmagnesiumbromid in Äther (T., L., *Bl.* [4] **41**, 1359). — Krystalle. F: 90°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus Phenyl-n-valeryl-carbinol durch Einw. von 4 Mol Isopropylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1359). — Krystalle (aus Petroläther). F: 75—76°.

11. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{26}O_2$.

1. ***2.4-Dioxy-1-n-decyl-benzol, 4-n-Decyl-resorcin*** $C_{16}H_{26}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von n-Nonyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink in heißer Salzsäure (Dohme, Cox, Miller, *Am. Soc.* **48**, 1692 Anm. b). — Kp_{11}: 235—240° (D., C., M.). Struktur von auf Wasser ausgebreiteten dünnen Schichten: Adam, *Pr. roy. Soc.* [A] **119**, 632; *C.* **1928** II, 1647. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine grünlichgelbe Färbung (D., C., M.).

$CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$; ·OH; OH

2. *α.α-Dibutyl-α'-phenyl-äthylenglykol, 2-Butyl-1-phenyl-hexandiol-(1.2)* $C_{16}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Mandelsäureäthylester durch Einw. von Butylmagnesiumjodid in Äther (Tiffeneau, Lévy, *Bl.* [4] **38**, 754). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 102—103°; Kp_{20}: 220—230°; Kp: ca. 330—340° (T., L.). Sehr leicht löslich in 90%igem Alkohol. Die gesättigte wäßrige Lösung ist 0,015%ig (T., L.). — Liefert beim Behandeln mit eiskalter konzentrierter Schwefelsäure 5-Phenyl-decanon-(6); beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure erhält man ω.ω-Dibutyl-acetophenon (T., L.). — Hypnotische Wikung: T., Dorlencourt, *C. r.* **176**, 1344.

12. 2.4-Dioxy-1-n-undecyl-benzol, 4-n-Undecyl-resorcin

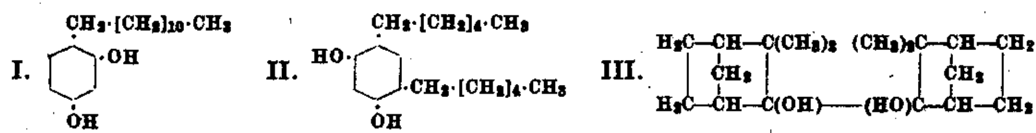
$C_{17}H_{28}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von n-Decyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink in heißer Salzsäure (Dohme, Cox, Miller, *Am. Soc.* **48**, 1692 Anm. b). — Kp_{10}: 230—235°. — Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine grünlichgelbe Färbung.

$CH_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$; ·OH; OH

13. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{30}O_2$.

1. ***2.4-Dioxy-1-n-dodecyl-benzol, 4-n-Dodecyl-resorcin*** $C_{18}H_{30}O_2$, Formel I. *B.* Bei der Reduktion von n-Undecyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink in heißer Salzsäure (Dohme, Cox, Miller, *Am. Soc.* **48**, 1692; Sharp & Dohme, D.R.P. 489117; *Frdl.* **16**, 2867). — Plättchen (aus Benzin). F: 80—81,5°; Kp_{6-7}: 224—226° (D., C., M.; Sh. & D., D.R.P. 489117), 65—66° (Klarmann, *Am. Soc.* **48**, 2366). — Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine grünlichgelbe Färbung (D., C., M.). — Bactericide Wirkung: Kl., *Am. Soc.* **48**, 2359.

2. ***4.6-Dioxy-1.3-di-n-hexyl-benzol, 4.6-Di-n-hexyl-resorcin*** $C_{18}H_{30}O_2$, Formel II. *B.* Bei der Reduktion von 4.6-Di-n-caproyl-resorcin mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (Klarmann, *Am. Soc.* **48**, 2365). — Kp_7: 205°. — Bactericide Wirkung: Kl., *Am. Soc.* **48**, 2359.



3. ***1.1'-Dioxy-3.3.5.3'.3'.5'-hexamethyl-di-[cyclohexen-(5)-yl-(1)]*** $C_{18}H_{30}O_2$ $= H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2 \cdot CH_2}{C(CH_3) : CH}>C(OH) \cdot (HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot C(CH_3)_2}{CH : C(CH_3)}>CH_2$ (E I 455). Ist als höherschmelzendes 5.5'-Dioxo-1.3.3.1'.3'.3'-hexamethyl-dicyclohexyl (Syst. Nr. 668) erkannt (Baker, *Soc.* **1926**, 667).

4. ***Camphenilonpinakon*** $C_{18}H_{30}O_2$, Formel III (H 952; E I 455). Wahrscheinlich Gemisch von Stereoisomeren. — *B.* Aus der Natriumverbindung des Apotricyclols (S. 102) bei 12-stdg. Kochen mit Methyljodid, neben dem Dimethyläther (s. u.) (Lipp, Padberg, *B.* **54**, 1328). — Tafeln (aus Essigester). Schmilzt bei 146—166°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

Camphenilonpinakon-dimethyläther $C_{20}H_{34}O_2 = [(CH_3)_2C_7H_8(O \cdot CH_3)-]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner als einziges Reaktionsprodukt beim Behandeln der Natriumverbindung des Apotricyclols mit Dimethylsulfat (Lipp, Padberg, *B.* **54**, 1328). — Öl.

14. 2.4-Dioxy-1-n-tridecyl-benzol, 4-n-Tridecyl-resorcin

$C_{19}H_{32}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von n-Dodecyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink in heißer Salzsäure (Dohme, Cox, Miller, *Am. Soc.* **48**, 1692 Anm. b). — Kp_{12}: 250—255°. — Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine grünlichgelbe Färbung.

$CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$; ·OH; OH

15. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{34}O_2$.

1. ***3.4-Dioxy-1-n-tetradecyl-benzol, 4-n-Tetradecyl-brenzcatechin, 1-[3.4-Dioxy-phenyl]-tetradecan*** $C_{20}H_{34}O_2$, Formel I (E I 455). Ruft auf der Haut Entzündung hervor (TOYAMA bei MAJIMA, *B.* 55, 212).

I. $CH_2\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH_3$; ·OH; OH

II. HC—CH(CH₃)—CH₂ H₂C—CH(CH₃)—CH; CH₂; H₂C; (CH₃)₂C—CH———C(OH)·(HO)C———HC—C(CH₃)₂

2. ***d-Verbanonpinakon*** $C_{20}H_{34}O_2$, Formel II. *B.* Neben d-Verbanol bei der Reduktion von d-Verbanon mit Natrium und mit starker Natronlauge unterschichtetem feuchtem Äther (WIENHAUS, SCHUMM, *A.* 439, 36). — Krystalle (aus Äther). F: 211—212°. Kp_{22}: 250° bis 254°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Methanol, schwer in Äther.

16. Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{36}O_2$.

1. ***2.3-Dioxy-1-n-pentadecyl-benzol, 3-n-Pentadecyl-brenzcatechin, 1-[2.3-Dioxy-phenyl]-pentadecan, Tetrahydrourushiol*** $C_{21}H_{36}O_2$, Formel III (E I 456). Die alkoh. Lösung liefert mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung unter Eiskühlung eine Verbindung $Fe(C_{42}H_{67}O_4)_3$ (blauschwarzer Niederschlag), der vielleicht Formel IV zukommt (MAJIMA, TAKAYAMA, *B.* 53, 1915; vgl. M., *B.* 45 [1912], 2728; 48 [1915], 1596). — Ruft auf der Haut Entzündung hervor (TOYAMA bei MAJIMA, *B.* 55, 211).

III. $CH_2\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_3$; ·OH; ·OH

IV. [$C_{15}H_{31}$; O; O; Fe; $C_{15}H_{31}$; ·OH; O]$_3$

2-Oxy-3-methoxy-1-n-pentadecyl-benzol, 3-n-Pentadecyl-guajacol, Tetrahydrourushiol-monomethyläther $C_{22}H_{38}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot C_6H_3(OH)^2(O\cdot CH_3)^3$. *B.* Durch Kochen von Tetrahydrourushiol-dimethyläther mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (MAJIMA, TAKAYAMA, *B.* 53, 1912). Beim Hydrieren von Urushiol-monomethyläther (S. 935) in Äther bei Gegenwart von Platin (M., T.). — Nadeln (aus Methanol). F: 44,5—45°. — Mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung erhält man eine grünlichblaue Färbung. Die alkoh. Lösung gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung unter Eiskühlung einen bei 120—122° schmelzenden, rotbraunen krystallinischen Niederschlag, der bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 4.4′-Dioxy-5.5′-dimethoxy-3.3′-di-n-pentadecyl-diphenyl(?) (S. 1131) liefert.

2.3-Dimethoxy-1-n-pentadecyl-benzol, Tetrahydrourushiol-dimethyläther $C_{23}H_{40}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (E I 456). Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,98) oder bei 2-stdg. Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) auf 180° entmethyliert (MAJIMA, TAKAYAMA, *B.* 53, 1912).

3-Methoxy-2-acetoxy-1-n-pentadecyl-benzol, Tetrahydrourushiol-methyläther-acetat $C_{24}H_{40}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(O\cdot CO\cdot CH_3)^2$. *B.* Durch Acetylierung von Tetrahydrourushiol-monomethyläther (MAJIMA, TAKAYAMA, *B.* 53, 1912). — Blättchen (aus verd. Methanol). F: 45,5—46,5°.

2. ***3.5-Dioxy-1-n-pentadecyl-benzol, 5-n-Pentadecyl-resorcin, 1-[3.5-Dioxy-phenyl]-pentadecan, Dihydrobilobol*** $C_{21}H_{36}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FURUKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 24, 314; 26, 179; *C.* 1935 I, 1070; II, 232. — *B.* Durch Hydrierung von Bilobol (S. 931) in Gegenwart von Platin in Alkohol (KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* 3, 91, 103; *C.* 1928 II, 2256). — Nadeln (aus Benzin). F: 89—90° (K.). Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (K.).

$CH_2\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_3$; HO·; ·OH

Diacetat $C_{25}H_{40}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Dihydrobilobol mit Acetanhydrid und Natriumacetat bei 150° (KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* 3, 104; *C.* 1928 II, 2256). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 56°.

Dinitro-dihydrobilobol $C_{21}H_{34}O_6N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf Dihydrobilobol in Eisessig bei 50° (KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* 3, 104; *C.* 1928 II, 2256). — Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nach Sintern bei 68—71°.

3. ***Pregnandiol-(3.20)*** $C_{21}H_{36}O_2$, Formel V, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

V. VI. $CH_2\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$; ·OH; OH VII. $CH_2\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH_3$; ·OH; ·OH

17. 2.4-Dioxy-1-n-hexadecyl-benzol, 4-Cetyl-resorcin, 1-[2.4-Dioxy-phenyl]-hexadecan $C_{22}H_{38}O_2$, Formel VI. *B.* Aus 4-Palmitoyl-resorcin durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **119**, 643; *C.* **1928** II, 1647). — F: 87°. — Struktur von auf Wasser ausgebreiteten dünnen Schichten: ADAM.

2.4-Dimethoxy-1-n-hexadecyl-benzol, 4-Cetyl-resorcin-dimethyläther $C_{24}H_{42}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dimethoxy-1-palmitoyl-benzol mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **119**, 643; *C.* **1928** II, 1647). — F: 48°. — Struktur von auf Wasser ausgebreiteten dünnen Schichten: ADAM.

18. Dioxy-Verbindungen $C_{23}H_{40}O_2$.

1. ***2.3-Dioxy-1-n-heptadecyl-benzol, 3-n-Heptadecyl-brenzcatechin, 1-[2.3-Dioxy-phenyl]-heptadecan, Tetrahydrolaccol*** $C_{23}H_{40}O_2$, Formel VII. Zur Konstitution vgl. MAJIMA, *B.* **55**, 194; BERTRAND, BROOKS, *C. r.* **195** [1932], 407; *Bl.* [4] **53** [1933], 432; BE., BACKER, HAACK, *Bl.* [5] **6** [1939], 1670. — *B.* Aus Laccol (S. 936) durch Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (MAJIMA, *B.* **55**, 197). — Krystalle (aus Petroläther). F: 63—64° (M.). — Reagiert mit Eisenchlorid und mit Alkalilauge wie Tetrahydrourushiol (M.). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in wäßr. Aceton erst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad Stearinsäure (M.)

2.3-Dimethoxy-1-n-heptadecyl-benzol, 3-n-Heptadecyl-veratrol, Tetrahydrolaccoldimethyläther $C_{25}H_{44}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Hydrierung von Laccoldimethyläther in Gegenwart von Platinschwarz in äther. Lösung (MAJIMA, *B.* **55**, 198). — Prismen (aus Alkohol). F: 43—44°.

VIII. IX. X. XI.

5-Nitro-2.3-dimethoxy-1-n-heptadecyl-benzol, Nitro-tetrahydrolaccol-dimethyläther $C_{25}H_{43}O_4N$, Formel VIII. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Tetrahydrolaccol-dimethyläther mit konz. Salpetersäure in Eisessig (MAJIMA, *B.* **55**, 199). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75—76°.

5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-1-n-heptadecyl-benzol, Dinitrotetrahydrolaccol-dimethyläther $C_{25}H_{42}O_6N_2$, Formel IX. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Nitro-tetrahydrolaccol-dimethyläther mit Salpetersäure (D: 1,48) (MAJIMA, *B.* **55**, 199). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86—87°

2. ***3.4-Dioxy-1-n-heptadecyl-benzol, 4-n-Heptadecyl-brenzcatechin, 1-[3.4-Dioxy-phenyl]-heptadecan, Tetrahydrothitsiol*** $C_{23}H_{40}O_2$, Formel X. *B.* Beim Erhitzen von Tetrahydrothitsiol-dimethyläther mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) (MAJIMA, *B.* **55**, 204). Durch Hydrierung von Thitsiol (S. 937) in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (M., *B.* **55**, 203). Bei der Reduktion von n-Hexadecyl-[3.4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (M., *B.* **55**, 205). — Krystalle (aus Xylol und Petroläther). F: 94—96°. $Kp_{0,16}$: ca. 216—230°. — Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün, mit Kalilauge erst blau, dann rot.

3.4-Dimethoxy-1-n-heptadecyl-benzol, 4-n-Heptadecyl-veratrol, Tetrahydrothitsiol-dimethyläther $C_{25}H_{44}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Hydrierung von Thitsioldimethyläther in Gegenwart von Platinschwarz in äther. Lösung (MAJIMA, *B.* **55**, 204). — Blättchen (aus Alkohol). F: 56—57°. Im Hochvakuum destillierbar. — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoff (D: 1,78) Tetrahydrothitsiol.

6-Nitro-3.4-dimethoxy-1-n-heptadecyl-benzol, Nitro-tetrahydrothitsiol-dimethyläther $C_{25}H_{43}O_4N$, Formel XI auf S. 912. *B.* Beim Behandeln von Tetrahydrothitsioldimethyläther mit Salpetersäure in Eisessig (MAJIMA, *B.* **55**, 204). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol) F: 75—76°. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure.

19. α.α.α'.α'-Tetracyclohexyl-äthylenglykol $C_{26}H_{46}O_2 = (C_6H_{11})_2C(OH)\cdot C(OH)(C_6H_{11})_2$. *B.* In geringer Menge aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Oxalsäure-diäthylester in siedendem Benzol (GAUERKE, MARVEL, *Am. Soc.* **50**, 1180). — Krystalline Masse (aus Aceton). F: 151—152° (korr.). $Kp_{0,5-1}$: 180—210°.

20. Cholestandiol-(3.6) $C_{27}H_{48}O_2$, s. nebenstehende Formel, und Derivate s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

CH₃ ... CH·[CH₂]₃·CH(CH₃)₂ — HO·HC ... OH (Strukturformel)

[GERISCH]

5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_8H_8O_2$.

1. ***2.4-Dioxy-1-vinyl-benzol, 2.4-Dioxy-styrol, 4-Vinyl-resorcin*** $C_8H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt auf Grund der Formulierung des Diacetats wahrscheinlich der H 6, 815 als Acetaldehyd-bis-[3-oxy phenyl]-acetal $C_{14}H_{14}O_4 = (HO\cdot C_6H_4\cdot O)_2CH\cdot CH_3$ beschriebenen Verbindung zu. — *B.* Beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Resorcin in Methanol bei Gegenwart von Quecksilber(II)-oxyd und Schwefelsäure (FLOOD, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **50**, 2568). Beim Kochen von Resorcin mit Paraldehyd in methylalkoholischer Salzsäure (FL., N., *Am. Soc.* **50**, 2572). — Nadeln mit $1CH_4O$ (aus Methanol). Zersetzt sich oberhalb 250° ohne zu schmelzen. Die frisch dargestellte Substanz löst sich schwer in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol; schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther. Löst sich in Natronlauge mit tiefroter Farbe. — Polymerisiert sich allmählich beim Aufbewahren an der Luft und auch bei Luftabschluß, besonders schnell am Licht, unter Bildung eines gelbbraunen, schwer löslichen Pulvers. Wird durch Zinn und Salzsäure zu 4-Äthyl-resorcin reduziert. Liefert mit Resorcin in Alkohol 3.6-Dioxy-9-methyl-xanthen.

CH:CH₂ · OH · OH (Strukturformel)

2.4-Dimethoxy-styrol, 4-Vinyl-resorcin-dimethyläther $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Resorcin-dimethyläther in Methanol bei Gegenwart von Quecksilber(II)-oxyd (FLOOD, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **50**, 2570). — Hellgelbes Öl. Kp: 235° (Zers.). — Wird durch verd. Salpetersäure oder verd. Permanganat-Lösung zu 2.4-Dimethoxy-benzoesäure oxydiert.

2.4-Diacetoxy-styrol, 4-Vinyl-resorcin-diacetat $C_{12}H_{12}O_4 = CH_2:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Diese Konstitution kommt der H 6, 816 als Acetaldehyd-bis-[3-acetoxy-phenyl]-acetal $C_{18}H_{18}O_6$ beschriebenen Verbindung zu (FLOOD, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **50**, 2567, 2571). — *B.* Aus 4-Vinyl-resorcin und Acetanhydrid (FL., N., *Am. Soc.* **50**, 2571). — Krystalle. F: 285—286°.

2-Oxy-4-methoxy-1-[β-nitro-vinyl]-benzol, β-Nitro-2-oxy-4-methoxy-styrol $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)^2(O\cdot CH_3)^4$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd und Nitromethan in Alkohol in Gegenwart von krystallisiertem Ammoniumacetat und wenig Eisessig oder weniger gut in Gegenwart von Methylaminhydrochlorid (RAO, SRIKANTIA, IYENGAR, *Helv.* **12**, 582). — Gelbe Krystalle. F: 171—172°. Schwer löslich in Methanol und Alkohol. Gibt mit wäßr. Kalilauge eine hellrote Färbung, mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette, schwach fluorescierende Lösung, mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

2.4-Dimethoxy-1-[β-nitro-vinyl]-benzol, β-Nitro-2.4-dimethoxy-styrol $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resorcylaldehyd-dimethyläther und Nitromethan in methylalkoholischer Kalilauge unter Kühlung (MANNICH, FALBER, *Ar.* **1929**, 603, 607) oder in Alkohol in Gegenwart von krystallisiertem Ammoniumacetat und wenig Eisessig oder in Gegenwart von Methylaminhydrochlorid (RAO, SRIKANTIA, IYENGAR, *Helv.* **12**, 582). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106,5° (M., F.), 104° (R., S., I.). Unlöslich in Kalilauge (R., S., I.). Fluoresciert in konz. Schwefelsäure schwach grünlichgelb (R., S., I.). — Gibt bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung unter Kühlung 2.4-Dimethoxy-1-[β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzol (M., F.).

4-Methoxy-2-äthoxy-1-[β-nitro-vinyl]-benzol, β-Nitro-4-methoxy-2-äthoxy-styrol $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)^2(O\cdot CH_3)^4$. *B.* Aus 4-Methoxy-2-äthoxy-benzaldehyd und Nitromethan in Gegenwart von krystallisiertem Ammoniumacetat und wenig Eisessig oder in Gegenwart von Methylaminhydrochlorid (RAO, SRIKANTIA, IYENGAR, *Helv.* **12**, 582). — Gelb. F: 102°. Unlöslich in Methanol und Alkohol sowie in Kalilauge. Gibt mit Eisenchlorid eine hellrote Färbung, mit konz. Schwefelsäure eine violette Lösung, die nach Verdünnung blauweiß fluoresciert.

5-Nitro-2.4-dimethoxy-1-[β-nitro-vinyl]-benzol, 5.β-Dinitro-2.4-dimethoxy-styrol $C_{10}H_{10}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 5-Nitro-2.4-dimethoxy-benzaldehyd mit Nitromethan in Alkohol in Gegenwart von Methylaminhydrochlorid (RAO, SRIKANTIA, IYENGAR, *Helv.* **12**, 583). — Gelbe Krystalle. F: 214°. Leicht löslich in Kalilauge mit gelber Farbe. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine schwach fluorescierende Lösung, mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung.

[Formel: $CH:CH\cdot NO_2$; $\cdot O\cdot CH_3$; $O_2N\cdot$; $O\cdot CH_3$]

2. ***3.4-Dioxy-1-vinyl-benzol, 3.4-Dioxy-styrol, 4-Vinyl-brenzcatechin*** $C_8H_8O_2 = CH_2:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$

4-Oxy-3-methoxy-styrol, 5-Vinyl-guajacol $C_9H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *V.* Findet sich im Buchenholzteer-Kreosot; läßt sich aus der bei 235° bis 245° siedenden Fraktion über das Benzoylderivat rein darstellen (FROMM, *A.* **456**, 169). — *B.* Aus Ferulasäure durch Kohlendioxyd-Abspaltung (F., *A.* **456**, 170). — Nach Nelken riechende Flüssigkeit. Kp: 236—238° (unkorr.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. D^{15}: 1,0635. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Bräunt sich leicht an der Luft und am Licht. Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,2) unter Kühlung Methoxychinon; wird durch starke Salpetersäure nitriert und auch teilweise zersetzt. — Die Alkalisalze sind leicht löslich, die Erdalkalisalze schwer löslich, die Schwermetallsalze unlöslich in Wasser.

[Formel: $CH:CH_2$; $\cdot O\cdot CH_3$; OH]

3.4-Dimethoxy-styrol, 4-Vinyl-veratrol $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (H 954; E I 457). *B.* Durch Behandlung von 4-Oxy-3-methoxy-styrol mit Methyljodid oder mit Dimethylsulfat in siedender methylalkoholischer Natronlauge (FROMM, *A.* **456**, 172). — Schweres, mit Wasserdampf flüchtiges Öl. Kp: 233—237° (unkorr.). D^{15}: 1,049. — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat in Sodalösung auf 50—60° Veratrumsäure und 3.4-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure. Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,2) unter Kühlung entsteht Methoxychinon.

3-Methoxy-4-acetoxy-styrol, 5-Vinyl-guajacol-acetat $C_{11}H_{12}O_3 = CH_2:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(O\cdot CO\cdot CH_3)^4$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-styrol durch Einw. von Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (FROMM, *A.* **456**, 172). — Öl. Kp: 265—272° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, mischt sich in jedem Verhältnis mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat in Essigsäure auf 90° Acetylvanillinsäure, beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,2) unter Kühlung Methoxychinon.

Bis-[2-methoxy-4-vinyl-phenyl]-carbonat, 5-Vinyl-guajacol-carbonat $C_{19}H_{18}O_5 = [CH_2:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O]_2CO$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf das Natriumsalz des 4-Oxy-3-methoxy-styrols in wäßr. Lösung (FROMM, *A.* **456**, 172). — Krystalle (aus Methanol). F: 143°.

2-Methoxy-4-vinyl-phenoxyessigsäure, O-[2-Methoxy-4-vinyl-phenyl]-glykolsäure $C_{11}H_{12}O_4 = CH_2:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)^4$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-styrol und Chloressigsäure in siedender verdünnter Natronlauge (FROMM, *A.* **456**, 172). — Krystalle (aus Wasser). F: 77°. Schwer löslich in Äther, löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.

Mono-[2-methoxy-4-vinyl-phenyl]-phosphat $C_9H_{11}O_5P = CH_2:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* s. u. bei Tris-[2-methoxy-4-vinyl-phenyl]-phosphat. — Syrup (FROMM, *A.* **456**, 173).

Bis-[2-methoxy-4-vinyl-phenyl]-phosphat $C_{18}H_{19}O_6P = [CH_2:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O]_2PO(OH)$. *B.* s. u. bei Tris-[2-methoxy-4-vinyl-phenyl]-phosphat. — Krystalle (FROMM, *A.* **456**, 173).

Tris-[2-methoxy-4-vinyl-phenyl]-phosphat $C_{27}H_{27}O_7P = [CH_2:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O]_3PO$. *B.* Entsteht neben Mono- und Bis-[2-methoxy-4-vinyl-phenyl]-phosphat aus 4-Oxy-3-methoxy-styrol und Phosphoroxychlorid in Pyridin, zuletzt in der Wärme (FROMM, *A.* **456**, 173). — Nadeln. F: 121°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3.4-Dioxy-1-[β-nitro-vinyl]-benzol, β-Nitro-3.4-dioxy-styrol, 4-[β-Nitro-vinyl]-brenzcatechin $C_8H_7O_4N = O_2N\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$ (E I 458). *B.* Beim Kochen von

β-Nitro-α-[3.4-diacetoxy-phenyl]-äthylalkohol mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure oder mit alkoh. Kalilauge (KANAO, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 39; *C.* **1929** I, 2973, 2974). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Benzol). F: 146—147°. Leicht löslich in Aceton und Essigester, schwer in Chloroform und Wasser. Löst sich in verdünnten wäßrigen Alkalilaugen mit tiefroter Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Soda in Purpurrot übergeht. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine carminrote bis violette Färbung.

β-Nitro-4-oxy-3-methoxy-styrol, Vanillylidennitromethan $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot CH: CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)^3(OH)^4$ (H 954; E I 458). *B.* Aus Vanillin und Nitromethan in Gegenwart von Ammoniumcarbonat in absol. Alkohol (RAO, SRIKANTIA, IYENGAR, *Soc.* **127**, 560) oder in Gegenwart von krystallisiertem Ammoniumacetat in absol. Alkohol und Eisessig (R., S., I., *Helv.* **12**, 582). — F: 166° (R., S., I., *Helv.* **12**, 582), 167° (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 156 Anm. 1; *C.* **1928** I, 1027). Farbe wäßr. Lösungen bei verschiedenem p_H: R., S., I., *Soc.* **127**, 560.

β-Nitro-3.4-dimethoxy-styrol, Veratrylidennitromethan $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot CH: CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ (E I 458). Zur Bildung durch Kondensation von 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd mit Nitromethan vgl. KONDO, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 57; *C.* **1928** II, 55. — F: 142° (K.), 140° (SPÄTH, LANG, *M.* **42**, 278). — Bei der elektrolytischen Reduktion an einer Blei-Kathode (K.) oder bei aufeinanderfolgender Reduktion mit Zink und mit Natriumamalgam (SP., L.) entsteht 3.4-Dimethoxy-benzylamin. Liefert mit Natriummethylat-Lösung bei ca. 15° 2-Nitro-1-methoxy-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthan (ROSENMUND, NOTHNAGEL, RIESENFELDT, *B.* **60**, 396).

β-Nitro-4-methoxy-3-äthoxy-styrol $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)^3(O \cdot CH_3)^4$. *B.* Aus Isovanillin-äthyläther und Nitromethan in absol. Alkohol bei allmählichem Hinzufügen von Kaliumhydroxyd unterhalb —5° (SPÄTH, DOBROWSKY, *B.* **58**, 1281). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Reduktion mit Zinkstaub und mit 4%igem Natriumamalgam in Eisessig + Alkohol 4-Methoxy-3-äthoxy-β-phenäthylamin.

β-Nitro-3-methoxy-4-äthoxy-styrol $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)^3(O \cdot C_2H_5)^4$. *B.* Aus Vanillin-äthyläther und Nitromethan in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (SPÄTH, DOBROWSKY, *B.* **58**, 1279) oder in methylalkoholischer Kalilauge (KONDO, SHINOZAKI, ISHII, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 169; *C.* **1929** I, 1112). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 150° (K., SH., I.), 149° (SP., D). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion bei 65° (K., SH., I.) oder bei aufeinanderfolgender Reduktion mit Zinkstaub und mit Natriumamalgam in Eisessig + Alkohol (SP., D.) oder mit Wasserstoff und Platin in Eisessig und mit Natriumamalgam in Essigsäure (SAWAI, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 48; *C.* **1929** I, 2749) 3-Methoxy-4-äthoxy-β-phenäthylamin.

β-Nitro-3-methoxy-4-benzyloxy-styrol $C_{16}H_{15}O_4N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)^3 (O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)^4$. *B.* Durch tagelange Einw. von Nitromethan auf Vanillinbenzyläther in absol. Alkohol in Gegenwart von Methylaminhydrochlorid und wasserfreiem Natriumcarbonat bei 40—50° (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 154; *C.* **1928** I, 1027). — Gelbe Prismen (aus Essigester). F: 122—123°. Löslich in heißem Essigester, schwer löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkalilaugen. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig bei 5—10° [3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl]-acetaldoxim.

β-Nitro-3-methoxy-4-methoxymethoxy-styrol $C_{11}H_{13}O_5N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)^3(O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3)^4$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 157; *C.* **1928** I, 1027). — Gelbe Prismen (aus Alkohol), Platten (aus Chloroform). F: 102—103°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Eisessig. — Färbt sich am Sonnenlicht braun. Polymerisiert sich beim Behandeln mit wäßr. Alkali zu einer amorphen Masse.

β-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-styrol $C_{11}H_{11}O_5N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)^3(O \cdot CO \cdot CH_3)^4$. *B.* Aus β-Nitro-4-oxy-3-methoxy-styrol durch Acetylierung (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 156; *C.* **1928** I, 1027). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 161—162°.

β-Nitro-3.4-diacetoxy-styrol, 4-[β-Nitro-vinyl]-brenzcatechindiacetat $C_{12}H_{11}O_6N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β-Nitro-3.4-dioxy-styrol beim Erwärmen mit Acetanhydrid und wenig Pyridin (ROSENMUND, PFANNKUCH, *B.* **55**, 2365). Aus β-Nitro-α-[3.4-diacetoxy-phenyl]-äthylalkohol bei der Einw. von siedendem Acetanhydrid und Natriumacetat (KANAO, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 37, 39; *C.* **1929** I, 2973). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 127° (R., PF.), 118° (K.). Schwer löslich in Petroläther, Äther und Wasser, leicht in Aceton, Chloroform und Essigester (R., PF.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

3. ***2-Oxy-1-[β-oxy-vinyl]-benzol, β-Oxy-α-[2-oxy-phenyl]-äthylen, 2.β-Dioxy-styrol*** $C_8H_8O_2$ = HO·C_6H_4·CH:CH·OH.

2-Oxy-β-phenylsulfon-styrol, Phenyl-[2-oxy-styryl]-sulfon $C_{14}H_{12}O_3S$ = HO·C_6H_4·CH:CH·SO_2·C_6H_5. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenylsulfon-cumarin mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 100° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] **103**, 169, 170). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 166°. Löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Löst sich in verd. Alkalilauge mit gelber Farbe.

[4-Chlor-phenyl]-[2-oxy-styryl]-sulfon $C_{14}H_{11}O_3ClS$ = HO·C_6H_4·CH:CH·SO_2·C_6H_4Cl. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] **103**, 169, 172) — Stäbchen (aus Wasser). F: 168—169°.

p-Tolyl-[2-oxy-styryl]-sulfon $C_{15}H_{14}O_3S$ = HO·C_6H_4·CH:CH·SO_2·C_6H_4·CH_3. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] **103**, 169, 171). — Blättchen (aus Wasser). F: 154°. Löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Löst sich in verd. Alkalilauge mit gelber Farbe.

Phenyl-[2-acetoxy-styryl]-sulfon $C_{16}H_{14}O_4S$ = CH_3·CO·O·C_6H_4·CH:CH·SO_2·C_6H_5. *B.* Beim Erhitzen von Phenyl-[2-oxy-styryl]-sulfon mit Acetanhydrid (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] **103**, 171). — Stäbchen (aus Essigsäure). F: 123°.

[4-Chlor-phenyl]-[2-acetoxy-styryl]-sulfon $C_{16}H_{13}O_4ClS$ = CH_3·CO·O·C_6H_4·CH:CH·SO_2·C_6H_4Cl. Nadeln (aus Essigsäure). F: 126° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] **103**, 172).

p-Tolyl-[2-acetoxy-styryl]-sulfon $C_{17}H_{16}O_4S$ = CH_3·CO·O·C_6H_4·CH:CH·SO_2·C_6H_4·CH_3. Stäbchen (aus Essigsäure). F: 109° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] **103**, 172).

4. ***4-Oxy-1-[β-oxy-vinyl]-benzol, β-Oxy-α-[4-oxy-phenyl]-äthylen, 4.β-Dioxy-styrol*** $C_8H_8O_2$ = HO·C_6H_4·CH:CH·OH.

β-Methoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen, 4.β-Dimethoxy-styrol $C_{10}H_{12}O_2$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:CH·O·CH_3. *B.* Aus β-Brom-4-methoxy-styrol durch Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 160—170°, neben 4-Methoxy-phenylacetylen (SPÄTH, SOBEL, *M.* **41**, 89). Durch Erhitzen von 4-Methoxy-phenylacetylen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 130—140° (SP., S.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in verdünnter wäßriger Natriumacetat-Lösung 2-Methoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-äthan.

5. ***[α.β-Dioxy-vinyl]-benzol, α.β-Dioxy-α-phenyl-äthylen, α.β-Dioxy-styrol,*** Phenylacetylenglykol $C_8H_8O_2$ = C_6H_5·C(OH):CH·OH ist desmotrop mit Benzoylcarbinol, Syst. Nr. 748.

β.β'-Dioxy-β.β'-diphenyl-divinyldisulfid, Bis-[oxy-styryl]-disulfid $C_{16}H_{14}O_2S_2$ = $[C_6H_5·C(OH):CH]_2S_2$ ist desmotrop mit Diphenacyldisulfid, Syst. Nr. 748.

α.β-Dirhodan-styrol, Phenylacetylendirhodanid $C_{10}H_6N_2S_2$ = C_6H_5·C(S·CN):CH·S·CN. *B.* Aus Phenylacetylen und Rhodan in Benzol oder absol. Äther, anfangs unter Eiskühlung (SÖDERBÄCK, *A.* **443**, 160). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 67—68°. Sehr leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol und Äther. — Beim Belichten in Gegenwart von Rhodan in Benzol bildet sich eine in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht lösliche stereoisomere flüssige Form. Spaltet in Lösung bei Einw. von Brom unter Belichtung Rhodan ab.

2. Dioxy-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$.

1. ***3.4-Dioxy-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-brenzcatechin*** $C_9H_{10}O_2$ = CH_3·CH:CH·$C_6H_3(OH)_2$.

4-Oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Propenyl-guajacol, Isoeugenol $C_{10}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 955; E I 459). Für die von Isoeugenol abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht. — Eingehendere Untersuchungen über Konfiguration der Isoeugenole und ihrer Derivate sind in der Hauptsache erst nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] ausgeführt worden (vgl. SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1927**, 138; *C.* **1927** II, 1472; BOEDECKER, VOLK, *B.* **64** [1931], 61; JUNGE, *Riechstoffind.* **7**, 112; **8**, 62; *C.* **1932** II, 2818; **1933** II, 460; v. AUWERS, *B.* **68** [1935], 1346; FUNAKUBO, *B.* **74** [1941], 832). Hiernach steht die übliche Zuordnung der höherschmelzenden Formen zur trans-Reihe nicht im Widerspruch mit den sonst bekannt gewordenen physikalisch-chemischen und chemischen Kriterien.

α β γ
CH:CH·CH₃ (Ring 1–6, 3·O·CH₃, 4·OH)

V. Im Pichurimbohnenöl (ANONYMUS, *Bl. Roure-Bertrand* [4] **1** [1920], 36; *C.* **1922** I, 360). — *B.* Zur Bildung beim Schmelzen von Eugenol mit Kaliumhydroxyd oder mit einem Gemisch aus Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd vgl. GOKHALE, SUDBOROUGH, WATSON, *J. indian Inst. Sci.* **6**, 246; *C.* **1924** II, 324; vgl. a. MCLANG, *Chem. Trade J.* **77**, 3, 180;

C. **1925** II, 1562; **1926** I, 515. Bildet sich nicht bei der Einw. von Natriumhydroxyd allein auf Eugenol (G., S., W.; HORIUCHI, C. **1927** II, 368). Die Bildung von Isoeugenol durch Erhitzen von Eugenol in einem indifferenten Gas auf 190—220° nach FRITZSCHE & Co. (D.R.P. 179948; C. **1907** I, 434; *Frdl.* **8**, 1275) konnten GOKHALE, SUDBOROUGH, WATSON nicht bestätigen. — Zur Trennung von Eugenol behandelt man mit Quecksilber(II)-acetat-Lösung in Benzol; hierbei scheidet sich Eugenol als Additionsverbindung ab (WATERMAN, PRIESTER, *R.* **48**, 1278).

Festes Isoeugenol (trans-Isoeugenol) zeigt folgende Eigenschaften: Krystalle. F: 30,15—30,20° (WATERMAN, PRIESTER, *R.* **48**, 1274), 32° (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1927**, 138; *C.* **1927** II, 1472), 34° (JUNGE, *Riechstoffind.* **7** [1932], 112). D_4^{20}: 1,0869; n_α^{20}: 1,5710; n_D^{20}: 1,5780; n_β^{20}: 1,5977; n_γ^{20}: 1,6159 (unterkühlt) (W., PR.).

Die folgenden Angaben beziehen sich wahrscheinlich auf Isomerengemische: Kp_{760}: 268,5° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 119); Kp_{760}: 266,52°; Kp_{14}: 138,58° (BRAUER bei v. RECHENBERG, *J. pr.* [2] **101**, 119); Kp_6: 123—124° (GOKHALE, SUDBOROUGH, WATSON, *J. indian Inst. Sci.* **6** [1923], 243); $Kp_{1,5}$: 120—123° (KERN, SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1156). D_{10}^{10}: 1,0897 (THOMPSON, *Soc.* **123**, 1597). n_D^{20}: 1,5724 (G., S., W.). Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur: G., S., W. Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes bei 764 bis 794 mm Druck und Temperaturen von 50—100°: PURVIS, *Soc.* **125**, 408, 409; der Lösungen in Hexan: SAVARD, *Bl.* [4] **43**, 1072; in Alkohol: THOMPSON, *Soc.* **123**, 1594; PURVIS; DURRANS, *Perfum. essent. Oil Rec.* **12**, 370; *C.* **1922** I, 396; in 50%igem Alkohol: HERZOG, HILLMER, *B.* **60**, 365. Isoeugenol fluoresciert bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht dunkelbraun (WIMMER, *Am. Perfumer* **24**, 102; *C.* **1929** II, 942). — Unlöslich in verd. Schwefelsäure (LOWY, MOORE, *Trans. am. electroch. Soc.* **42** [1922], 283). Bildet ein azeotropes Gemisch mit Diphenylmethan (Kp_{760}: 264,8°; ca. 20% Isoeugenol) (LECAT). Brechungsindices der Gemische mit Eugenol bei 30°: GOKHALE, SUDBOROUGH, WATSON. Hemmende Wirkung auf die Oxydation von Seifen: SMITH, WOOD, *Ind. Eng. Chem.* **18** [1926], 692.

Bei der anodischen Oxydation von Isoeugenol in alkal. Lösung an Platindrahtnetz-, Eisendrahtnetz- oder Bleidioxyd-Anoden konnten LOWY, MOORE (*Trans. am. electroch. Soc.* **42**, 274; *C.* **1923** III, 1516) entgegen den Angaben der Chem. Fabr. v. HEYDEN (D.R.P. 92007; *Frdl.* **4**, 1279; vgl. H **8**, 249) außer harzigen Produkten nur durch den Geruch wahrnehmbare Spuren von Vanillin erhalten; FICHTER, CHRISTEN (*Helv.* **8**, 33) gewannen dagegen bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxyd-Anoden bei 0—12° ca. 14% Vanillin. Über die Oxydation zu Vanillin durch Ozon vgl. noch BRINER, PATRY, DE LUSERNA, *Helv.* **7**, 71; BR., v. TSCHARNER, PAILLARD, *Helv.* **8**, 407; ANONYMUS, *J. Soc. chem. Ind.* **41** [1922], 70 R. Geschwindigkeit der Oxydation mit Benzopersäure in Chloroform bei 0°: MEERWEIN, *J. pr.* [2] **113**, 12, 26. Über die Hydrierung zu 4-Oxy-3-methoxy-1-propylbenzol in Gegenwart von Nickelkatalysator vgl. noch FICHTER, CHRISTEN, *Helv.* **8**, 334. Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 140° und 180°: ARMSTRONG, HILDITCH, *Pr. roy. Soc.* [A] **98**, 31; *C.* **1921** I, 650; in Gegenwart von Platin- oder Palladiumschwarz (aus den Oxyden) in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck bei 25°: KERN, SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1149. Isoeugenol gibt bei der Einw. von Bromwasser auch bei Eiskühlung teerige Produkte (READ, REID, *Soc.* **1928**, 1491). Über Anlagerung von Brom und Rhodan vgl. KAUFMANN, *Ar.* **1929**, 7; WATERMAN, PRIESTER, *R.* **48**, 1274. Isoeugenol gibt in alkoh. Lösung beim Behandeln mit in wenig Eisessig gelöstem 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz Vanillin-[4-nitro-phenylhydrazon] (QUILICO, FLEISCHNER, *G.* **59**, 44).

Zur Bestimmung von Isoeugenol in Gemischen mit Eugenol auf Grund der Schmelzpunktskurve der Benzoate nach MCKIE (*Soc.* **119**, 777) vgl. GOKHALE, SUDBOROUGH, WATSON, *J. indian Inst. Sci.* **6** [1923], 242. Nach GOKHALE, SUDBOROUGH, WATSON läßt sich der Gehalt an Isoeugenol in Gemischen mit Eugenol refraktometrisch bestimmen.

Diisoeugenol $C_{20}H_{24}O_4$ (H 955; E I 459). Ist nach A. MÜLLER, HORVÁTH (*B.* **76** [1943], 856, 857) als 5-Oxy-6-methoxy-2-methyl-1-äthyl-3-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-hydrinden (s. nebenstehende Formel) aufzufassen. — *Darst.* Durch Kochen von Isoeugenol mit 90%iger Ameisensäure (GLICHITCH, *Bl.* [4] **35**, 1162). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 180—181° (G.). — Liefert beim Behandeln mit Chlor in Chloroform oder Eisessig bei Zimmertemperatur oder in Tetrachlorkohlenstoff oder Xylol bei Siedetemperatur Hexachlordiisoeugenol und ein rotbraunes hochschmelzendes Produkt (PUXEDDU, *G.* **55**, 607).

OH · O·CH₃ · CH · HO · CH·CH₃ · CH₃·O · CH · C₂H₅

Hexachlordiisoeugenol $C_{20}H_{18}O_4Cl_6 = C_{20}H_{16}O_2Cl_6(OH)_2$. *B.* s. bei Diisoeugenol. — Gelbrot (aus Ligroin). Zersetzt sich bei ca. 105° (PUXEDDU, *G.* **55**, 607). Ziemlich leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und in kalten Alkalilaugen; löslich in heißer Kalilauge.

Isoeugenol-ozonid $C_{10}H_{12}O_5$ (E I 460). Gibt bei der Einw. von Kaliumferrocyanid Vanillin (HARRIES, D.R.P. 321567; *C.* **1920** IV, 292; *Frdl.* **13**, 266).

3.4-Dimethoxy-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-veratrol, Isoeugenolmethyläther, Methylisoeugenol $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (H 956; E I 460). Zur cis-trans-Isomerie vgl. die bei Isoeugenol, S. 916 zitierte Literatur. Die im folgenden gebrachten Angaben beziehen sich wahrscheinlich zum großen Teil auf Isomerengemische. — *V.* Im Öl von Cymbopogon javanensis (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1919**, 17; *C.* **1920** II, 452). — trans-Methylisoeugenol schmilzt bei 17° (JUNGE, *Riechstoffind.* **8**, 62; *C.* **1933** II, 460). — Kp_{760}: 270,5° (LECAT, *R.* **47**, 16); Kp_{17}: 147—149° (FICHTER, CHRISTEN, *Helv.* **8**, 334). Viscosität bei 20°: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 12. Durch mechanische Rotation erzwungene Doppelbrechung: V., W. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: DURRANS, *Perfum. essent. Oil Rec.* **12**, 371; *C.* **1922** I, 396. — Bildet azeotrope Gemische mit Glycerin (Kp_{760}: 258,4°; 75% Isoeugenolmethyläther), mit Acetamid (Kp_{760}: 219,55°; 31% Isoeugenolmethyläther) (LECAT, *R.* **47**, 16, 18), mit Diisoamyloxalat (Kp_{760}: 267,95°; 4% Isoeugenolmethyläther), mit Äthylcinnamat (Kp_{760}: 270,4°; ca. 93% Isoeugenolmethyläther) und mit Phenylessigsäure (Kp_{760}: 265,4°; 40% Isoeugenolmethyläther): LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 22, 23, 24. — Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in 2%iger wäßriger Kalilauge an einer Bleidioxyd-Anode bei 70—80° unter geringer Harzbildung Veratrumaldehyd und wenig Veratrumsäure (FICHTER, CHRISTEN, *Helv.* **8**, 334). Gibt beim Versetzen mit Tetranitromethan in Aceton in Gegenwart von Pyridin unter Kühlung mit Eis und Schütteln der mit Äther überschichteten Lösung mit Kalilauge β-Nitro-isoeugenol-methyläther (E. SCHMIDT, Mitarb., *B.* **55**, 1753). Beim Kochen mit 90%iger Ameisensäure erhält man Bis-[isoeugenolmethyläther] vom Schmelzpunkt 106° (s. u.) (GLICHITCH, *Bl.* [4] **35**, 1162).

Bis-[isoeugenolmethyläther] (Diisoeugenoldimethyläther) vom Schmelzpunkt 106° $C_{22}H_{28}O_4$ (H 957; E I 460). Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Diisoeugenol, S. 917. — *B.* Beim Kochen von Isoeugenolmethyläther mit 90%iger Ameisensäure (GLICHITCH, *Bl.* [4] **35**, 1162). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 105,5—106° (G.). — Bei der Einw. von Chlor in Chloroform bei Zimmertemperatur erhält man ein Gemisch verschiedener Chlorierungsprodukte (PUXEDDU, *G.* **55**, 608).

3-Oxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-brenzcatechin-1-äthyläther, Isosafroeugenol $C_{11}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. — Zur cis-trans-Isomerie vgl. die bei Isoeugenol, S. 916, zitierte Literatur.

(Formel: $CH:CH\cdot CH_3$; $\cdot OH$; $O\cdot C_2H_5$)

a) Höherschmelzende Form, trans-Form. *B.* Aus Isosafrol und Methylmagnesiumjodid in siedendem Benzol + Äther (KAFUKU, *Acta phytoch.* **2**, 114; *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 521, S. 1; *C.* **1926** I, 69). Aus cis-3-Oxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol bei sehr langem Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge auf 180—200° (K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86° (K.; JUNGE, *Riechstoffind.* **8**, 62; *C.* **1933** II, 460). Im Vakuum sublimierbar (K.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 3-Oxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol (K.). Beim Ozonisieren in Chloroform unter Eiskühlung und Zersetzen des Ozonids mit Kaliumferrocyanid entsteht 3-Oxy-4-äthoxy-benzaldehyd (K., ICHIKAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 531, S. 35; *C.* **1926** II, 1138).

b) Niedrigerschmelzende Form, cis-Form. *B.* In geringer Menge bei mehrstündigem Kochen von 3-Oxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol mit Kalilauge (KAFUKU, *Acta phytoch.* **2**, 116; *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 521, S. 1; *C.* **1926** I, 69). — Krystalle. F: 35—36°. — Wandelt sich bei sehr langem Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge auf 180—200° in die trans-Form um.

4-Methoxy-3-äthoxy-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther, Isochavibetoläthyläther, Isobetelphenoläthyläther $C_{12}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. trans-Form. Zur Konfiguration vgl. die bei Isoeugenol (S. 916) zitierte Literatur. — *B.* Beim Kochen von Chavibetol (S. 923) mit Äthyljodid in Natriumäthylat-Lösung (KAFUKU, *Acta phytoch.* **2** [1924/26], 116). — F: 50° (K.; JUNGE, *Riechstoffind.* **8**, 62; *C.* **1933** II, 460), 49,3—50,3° (FUNAKUBO, *B.* **74** [1941], 836).

(Formel: $CH:CH\cdot CH_3$; $\cdot O\cdot C_2H_5$; $O\cdot CH_3$)

3-Methoxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther, Isoeugenoläthyläther, Isosafroeugenolmethyläther $C_{12}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel, trans-Form (H 957; E I 460). Zur Konfiguration vgl. die bei Isoeugenol (S. 916) zitierte Literatur. — *B.* Beim Kochen von trans-3-Oxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung (KAFUKU, *Acta phytoch.* **2**, 115; *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 521, S. 1; *C.* **1926** I, 69). Aus Isoeugenol beim Kochen mit Äthyljodid in Natriumäthylat-Lösung (K.) oder beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure-

(Formel: $CH:CH\cdot CH_3$; $\cdot O\cdot CH_3$; $O\cdot C_2H_5$)

äthylester und Alkali auf 100° (VAN DUIN, R. 45, 351). — Krystalle (aus Äther oder Alkohol). F: 63—64° (VAN D.), 63,5° (K.). Ist im Vakuum sublimierbar (K.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung 3-Methoxy-4-äthoxy-benzoesäure (K.).

E I 460, Z. 18 v. o. statt „Syst. Nr. 4638" lies „E I 27, 584."

Bis-[isoeugenoläthyläther], Diisoeugenoldiäthyläther $C_{24}H_{32}O_4$ (H 957; E I 460). Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Diisoeugenol, S. 917. — *B.* Aus Isoeugenoläthyläther-dibromid (S. 893) durch Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder in Essigsäure (VAN DUIN, R. 45, 351). — F: 127,5—128° (korr.) (VAN D.). — Liefert beim Behandeln mit Chlor in Chloroform ein amorphes Tetrachlorderivat $C_{24}H_{28}O_4Cl_4$, das sich bei 85° zersetzt, ohne zu schmelzen (PUXEDDU, G. 55, 609).

3-Methoxy-4-[β-oxy-äthoxy]-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-brenzcatechin-2-methyläther-1-[β-oxy-äthyläther], Isoeugenol-[β-oxy-äthyläther] $C_{12}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Äthylenglykol-bis-[2-methoxy-4-allyl-phenyläther] mit Natrium in absol. Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (PFAU, Helv. 11, 880). — Nadeln (aus Wasser). F: 92,5°.

CH:CH·CH₃ / ·O·CH₃ / O·CH₂·CH₂·OH

Äthylenglykol-bis-[2-methoxy-4-propenyl-phenyläther], 4.4'-Äthylen-di-isoeugenol, Diisoeugenoläthylenäther $C_{22}H_{26}O_4$ = $[CH_3·CH:CH·C_6H_3(O·CH_3)·O·CH_2-]_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Äthylenglykol-bis-[2-methoxy-4-allyl-phenyläther] mit Natrium in absol. Alkohol, erst bei Zimmertemperatur, zuletzt auf dem Wasserbad (PFAU, Helv. 11, 880). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118—119°.

Isoeugenyloxyacetaldehyd $C_{12}H_{14}O_3$ = $CH_3·CH:CH·C_6H_3(O·CH_3)·O·CH_2·CHO$ s. S. 924.

3-Methoxy-4-acetoxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenolacetat $C_{12}H_{14}O_3$ = $CH_3·CH:CH·C_6H_3(O·CH_3)·O·CO·CH_3$ (H 958; E I 460). Die H 958 beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 79—80° ist als trans-Isoeugenolacetat aufzufassen (BOEDECKER, VOLK, B. 64 [1931], 64). — Technische Darstellung durch Erhitzen von Isoeugenol mit Acetamid auf 275—280° unter Druck: MCLANG, Chem. Trade J. 77, 181; C. 1926 I, 515. —Gibt mit Jod bei Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid in Äther ein sehr unbeständiges Dijodid(? (RASTELLI, G. 52 II, 130).

4-Äthoxy-3-acetoxy-1-propenyl-benzol, Isosafroeugenolacetat $C_{13}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. F: 67—68,5° (KAFUKU, Acta phytoch. 2 [1924/26], 114; J. pharm. Soc. Japan 1925, Nr. 521, S. 1; C. 1926 I, 69).

CH:CH·CH₃ / ·O·CO·CH₃ / O·C₂H₅

Schwefelsäure-mono-[2-methoxy-4-propenyl-phenylester], Monoisoeugenylsulfat, Isoeugenolschwefelsäure $C_{10}H_{12}O_5S$ = $CH_3·CH:CH·C_6H_3(O·CH_3)·O·SO_3H$ (H 959). *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von 1 Mol Isoeugenol mit 2,5 Mol Kaliumpyrosulfat und 3 Mol Dimethyl- oder Diäthylanilin auf dem Wasserbad (BURKHARDT, LAPWORTH, Soc. 1926, 687). — Das Kaliumsalz gibt bei der elektrolytischen Oxydation in Sodalösung an Bleidioxyd-Anoden und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure Vanillin und Vanillinsäure; daneben bilden sich mit zunehmender Strommenge steigende Mengen einer braunen amorphen Verbindung $C_{16}H_{14}O_8$ (FICHTER, CHRISTEN, Helv. 8, 336; F., RINDERSPACHER, Helv. 10, 106).

3.4-Dimethoxy-1-[β-nitro-propenyl]-benzol, 4-[β-Nitro-α-propenyl]-veratrol, β-Nitro-isoeugenol-methyläther $C_{11}H_{13}O_4N$ = $CH_3·C(NO_2):CH·C_6H_3(O·CH_3)_2$ (H 960; E I 460). *B.* Aus Isoeugenol-methyläther beim Versetzen mit Tetranitromethan in Aceton in Gegenwart von Pyridin unter Eiskühlung, Überschichten der Lösung mit Äther und Schütteln mit Kalilauge (E. SCHMIDT, Mitarb., B. 55, 1753). — F: 72°.

2. ***3.5-Dioxy-1-propenyl-benzol, 5-Propenyl-resorcin*** $C_9H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel.

CH:CH·CH₃ / HO· / ·OH

3.5-Dimethoxy-1-propenyl-benzol, 5-Propenyl-resorcin-dimethyläther $C_{11}H_{14}O_2$ = $CH_3·CH:CH·C_6H_3(O·CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von 3.5-Dimethoxy-benzaldehyd mit Äthylmagnesiumjodid in Äther und Eindampfen des Reaktionsgemisches (MAUTHNER, J. pr. [2] 107, 107). — Öl. Polymerisiert sich bei der Destillation zu einem festen Produkt.

3. ***4.1³-Dioxy-1-propenyl-benzol, γ-[4-Oxy-phenyl]-allylalkohol, 4-Oxy-zimtalkohol*** $C_9H_{10}O_2$ = $HO·C_6H_4·CH:CH·CH_2·OH$.

4-Methoxy-zimtalkohol $C_{10}H_{12}O_2$ = $CH_3·O·C_6H_4·CH:CH·CH_2·OH$. *B.* Durch Destillation von Trimethyl-[β'-oxy-β-(4-methoxy-phenyl)-isopropyl]-ammoniumhydroxyd unter vermindertem Druck (KARRER, HOBLACHER, Helv. 5, 575). — Krystalle von angenehmem, blumigem Geruch. F: 79—80° (K., Helv. 11, 1209). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Wasser (K., H.).

4. ***2.3-Dioxy-1-allyl-benzol, 3-Allyl-brenzcatechin*** $C_9H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 3.4-Dioxy-1-allyl-benzol beim Erhitzen von Brenzcatechinmonoallyläther auf 170—190° (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 267; *C.* **1926** I, 3144; PERKIN, TRIKOJUS, *Soc.* **1927**, 1664). — Prismen. Krystallisiert sehr schwer (P., T.). F: 28° (P., T.). Kp_{15}: 143,5° bis 145° (P., T.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther, schwer in Wasser (P., T.). — Liefert mit Methylenjodid in Aceton bei Gegenwart von Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad 3-Allyl-brenzcatechin-methylenäther (Syst. Nr. 2673) (P., T.). — Gibt mit Alkali in Äther eine himmelblaue, rasch in Braun umschlagende Färbung (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 274; *C.* **1926** I, 3145). Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine olivgrüne Färbung, die bei Zusatz von Natriumcarbonat in Weinrot übergeht (P., T.).

(Formel: $CH_2 \cdot CH:CH_2$; $\cdot OH$; $\cdot OH$)

2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol, 3-Allyl-guajacol, o-Eugenol $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)^2(O \cdot CH_3)^3$ (E I 461). $D_4^{19,6}$: 1,0724 (v. AUWERS, *A.* **422**, 174). $n_\alpha^{19,6}$: 1,5378; $n_D^{19,6}$: 1,5426; $n_\beta^{19,6}$: 1,5559; $n_\gamma^{19,6}$: 1,5673.

3-Methoxy-2-[β-brom-äthoxy]-1-allyl-benzol, 3-Allyl-brenzcatechin-1-methyläther-2-[β-brom-äthyläther] $C_{12}H_{15}O_2Br = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br)^2(O \cdot CH_3)^3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol beim Erwärmen mit Äthylenbromid und Natriumäthylat-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 433182; *C.* **1926** II, 2223; *Frdl.* **15**, 1500). — Gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 160—164°.

3-Methoxy-2-[β-dimethylamino-äthoxy]-1-allyl-benzol, 3-Allyl-brenzcatechin-1-methyläther-2-[β-dimethylamino-äthyläther] $C_{14}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol mit Dimethyl-[β-chloräthyl]-amin und Natriumäthylat-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 433182; *C.* **1926** II, 2224; *Frdl.* **15**, 1502). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 152—155°. Leicht löslich in Säuren.

(Formel: $CH_2 \cdot CH:CH_2$; $\cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NR_2$; $\cdot O \cdot CH_3$)

3-Methoxy-2-[β-diäthylamino-äthoxy]-1-allyl-benzol, 3-Allyl-brenzcatechin-1-methyläther-2-[β-diäthylamino-äthyläther] $C_{16}H_{25}O_2N$, s. obenstehende Formel (R = C_2H_5). *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-1-methoxy-3-allyl-benzol mit Diäthyl-[β-chloräthyl]-amin und Natriumäthylat-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 433182; *C.* **1926** II, 2223; *Frdl.* **15**, 1500). Beim Erwärmen von 3-Methoxy-2-[β-brom-äthoxy]-1-allyl-benzol mit Diäthylamin auf 80—90° (I. G. Farbenind., D.R.P. 433182). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 161° bis 165° (I. G. Farbenind.). Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Säuren unter Bildung gut krystallisierender Salze (I. G. Farbenind.). — Hydrochlorid, Gravitol $C_{16}H_{25}O_2N + HCl$. Über physiologisches Verhalten und therapeutische Anwendung vgl. z. B. EICHHOLZ, *Münch. med. Wschr.* **75**, 1282; *C.* **1928** II, 1691; EPPINGHAUSEN, KEMPF, *Pharm. Ber.* **4** [1929], 110; KLAFTEN, *Med. Klinik* **25**, 950; *C.* **1929** II, 1320.

3-Methoxy-2-[β.γ-bis-diäthylamino-propyloxy]-1-allyl-benzol, 1-[6-Methoxy-2-allyl-phenoxy]-2.3-bis-diäthylamino-propan $C_{21}H_{36}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol beim Erhitzen mit 3-Chlor-1.2-bis-diäthylamino-propan und Natriumäthylat-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 446606; *C.* **1927** II, 1084; *Frdl.* **15**, 1502). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 184—189°. Gibt mit Säuren wasserlösliche Salze.

(Formel: $CH_2:CH:CH_2$; $\cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(N(C_2H_5)_2)(CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2)$; $\cdot O \cdot CH_3$)

5. ***2.4-Dioxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-resorcin*** $C_9H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: $CH_2 \cdot CH:CH_2$; $\cdot OH$; OH)

2-Oxy-4-methoxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-resorcin-1-methyläther $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)^2(O \cdot CH_3)^4$. *B.* Beim Kochen von Resorcin-methyläther-allyläther mit Dimethylanilin (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **102**, 42). — Kp_{15}: 143—144°.

2.4-Dimethoxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-resorcin-dimethyläther $C_{11}H_{14}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-4-methoxy-1-allyl-benzol mit Dimethylsulfat und Natronlauge (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **102**, 43). — Öl. Kp_{14}: 125—126°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton 2.4-Dimethoxy-benzoesäure.

6. ***2.5-Dioxy-1-allyl-benzol, 2-Allyl-hydrochinon*** $C_9H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: $CH_2 \cdot CH:CH_2$; $\cdot OH$; HO·)

2-Oxy-5-methoxy-1-allyl-benzol, 2-Allyl-hydrochinon-4-methyläther $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)^2(O \cdot CH_3)^5$. *B.* Beim Kochen von Hydrochinon-methyläther-allyläther mit Dimethylanilin (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **102**, 44). — Öl. Kp_{12}: 144—145°.

2.5-Dimethoxy-1-allyl-benzol, 2-Allyl-hydrochinon-dimethyläther $C_{11}H_{14}O_2$ = CH_2:CH·CH_2·C_6H_3(O·CH_3)$_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-5-methoxy-1-allyl-benzol mit Dimethylsulfat und Natronlauge (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **102**, **44**). — Öl. Kp_{14}: 126°.

7. ***3.4-Dioxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-brenzcatechin*** $C_9H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 961). *B.* Beim Erhitzen von Brenzcatechin-mono-allyläther auf 170—190°, neben 2.3-Dioxy-1-allyl-benzol (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 267; *C.* **1926** I, 3144; PERKIN, TRIKOJUS, *Soc.* **1927**, 1664). — F: 48° (P., T.). Kp_{16}: 156—158°; Kp_{10}: 147—149° (P., T.). Löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Petroläther (P., T.). — Liefert mit Methylenjodid in Aceton bei Gegenwart von geschmolzenem Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad Safrol (Syst. Nr. 2673) (P., T.). — Gibt mit Alkali in Äther eine himmelblaue, rasch in Braun umschlagende Färbung (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 274; *C.* **1926** I, 3145), mit Eisenchlorid in Wasser eine olivgrüne Färbung, die bei Zusatz von Natriumcarbonat in Weinrot übergeht (P., T.).

CH_2·CH:CH_2 ·OH OH

4-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-brenzcatechin-2-methyläther, Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 961; E I 461). Für die von Eugenol abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht.

α β γ CH_2·CH:CH_2 1 2 3 4 5 6 CH_3 OH

V. Über den Eugenolgehalt von Galgantöl vgl. noch SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1926**, 56; *C.* **1926** II, 658. Eugenol findet sich als Hauptbestandteil im Öl aus den Blättern von Pimenta officinalis (KEMP, *Ar.* **1925**, 14). In geringer Menge im äther. Öl aus den Blättern von Doryphora Sassafras Endl. (PENFOLD, *Perfum. essent. Oil Rec.* **13**, 274; *C.* **1922** IV, 673). — *B.* Aus dem Glykosid Gein (s. 4. Hauptabt., Kohlenhydrate) durch Hydrolyse mit siedender verdünnter Schwefelsäure oder durch Einw. des in Geum urbanum L. enthaltenen Enzyms Gease (HÉRISSEY, CHEYMOL, *C. r.* **180**, 386; **181**, 565, 566). Bei der Destillation von Fichtenholzlignin unter 5—25 mm Druck bei 350—390° (PICTET, GAULIS, *Helv.* **6**, 630, 636). — Zur Reindarstellung über das Acetat vgl. GOKHALE, SUDBOROUGH, WATSON, *J. indian Inst. Sci.* **6** [1923], 242; WATERMAN, PRIESTER, *R.* **48**, 1273. Trennung von Isoeugenol und Reindarstellung über die Verbindung mit Quecksilber(II)-acetat: W., PR., *R.* **48**, 1273, 1278.

H 961, Z. 28 und 26 v. u. statt „Gildem.-Hoffm. **3**" *lies „Gildem.-Hoffm.* **2**".

Physikalische Eigenschaften. F: —9,2° bis —9,1° (WATERMAN, PRIESTER, *R.* **48**, 1273). Kp_{760}: 255,0° (LECAT, *R.* **47**, 15); Kp_{15}: 128—130° (KERN, SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1156); Kp_6: 116—117° (GOKHALE, SUDBOROUGH, WATSON, *J. indian Inst. Sci.* **6** [1923], 243). D_{10}^{10}: 1,0746 (THOMPSON, *Soc.* **123**, 1597); D_4^{20}: 1,0664 (WATERMAN, PRIESTER, *R.* **48**, 1273). Viscosität bei 20°: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 12. Einfluß von Drucken bis 8000 kg/cm² auf die Viscosität bei 30° und 75°: BRIDGMAN, *Pr. am Acad. Arts Sci.* **61**, 82; *C.* **1926** I, 1919; II, 1923.

n_α^{20}: 1,5359; n_D^{20}: 1,5410; n_β^{20}: 1,5543; n_γ^{20}: 1,5659 (WATERMAN, PRIESTER, *R.* **48**, 1273); n_D^{30}: 1,5366 (GOKHALE, SUDBOROUGH, WATSON, *J. indian Inst. Sci.* **6**, 243; *C.* **1924** II, 324). Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur: G., S., WATSON. Durch mechanische Rotation erzwungene Doppelbrechung: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 12. Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **125**, 408, 409; von flüssigem Eugenol: THOMPSON, *Soc.* **125**, 962; der Lösungen in Hexan: SAVARD, *Bl.* [4] **43**, 1072; in Alkohol: THOMPSON, *Soc.* **123**, 1594; PURVIS; DURRANS, *Perfum. essent. Oil Rec.* **12**, 370; *C.* **1922** I, 396. Lichtabsorption im Ultrarot zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of Infra-red Spectra [Washington 1905], S. 140, 164, 256. Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2403. Fluoresciert bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht grün (WIMMER, *Am. Perfumer* **24**, 102; *C.* **1929** II, 942).

Eugenol enthaltende binäre Azeotrope s. in der untenstehenden Tabelle. Brechungsindices der Gemische mit Isoeugenol bei 30°: GOKHALE, SUDBOROUGH, WATSON, *J. indian*

Eugenol enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Eugenol	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Eugenol
Diphenyläther [1]) . .	254,9	ca. 97	Glycerin [2])	251,0	86
Glykol [1])	196,8	ca. 13	Acetamid [1]) . . .	220,75	12
Brenzcatechin [3]) . .	245,85	1,5	Benzoesäure [3]) . .	250,4	3,5
Eugenolmethyläther [1])	255,3	ca. 45	Isosafrol [1])	ca. 252,0	ca. 8

[1]) LECAT, *R.* **47**, 15, 16, 17, 18. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 55. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 119, 120.

Inst. Sci. **6**, 245; *C.* **1924** II, 324. Eugenol hemmt die Oxydation von Aldehyden wie Acetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol usw. (MOUREU, DUFRAISSE, *C. r.* **174**, 259) und von Baumwollsamenöl (SMITH, WOOD, *Ind. Eng. Chem.* **18** [1926], 692).

Chemisches und biochemisches Verhalten. Die Angaben von FRITZSCHE & Co. (D.R.P. 179948; *C.* **1907** I, 434; *Frdl.* **8**, 1275) über Umlagerung von Eugenol in Isoeugenol durch Erhitzen von Eugenol in einem indifferenten Gas auf 190—220° konnten GOKHALE, SUDBOROUGH, WATSON (*J. indian Inst. Sci.* **6**, 250; *C.* **1924** II, 324) nicht bestätigen. Über die Umlagerung von Eugenol in Isoeugenol durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder mit einem Gemisch aus Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd vgl. noch GOKHALE, SUDBOROUGH, WATSON, *J. indian Inst. Sci.* **6**, 246; *C.* **1924** II, 324. Bei Verwendung von Natriumhydroxyd allein lagert sich Eugenol nicht um (G., S., W.; HORIUCHI, *C.* **1927** II, 368). Wird bei längerer Einw. von Peressigsäure in viel Eugenolglykolmonoacetat und wenig Eugenolglykoldiacetat (beide nicht näher beschrieben) übergeführt (BÖESEKEN, ELSEN, *R.* **48**, 368). Geschwindigkeit der Oxydation mit Benzopersäure in Chloroform bei 0°: MEERWEIN, *J. pr.* [2] **113**, 12, 26. Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung: WILLIAMS, LASSELLE, REED, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 852; *C.* **1926** I, 279. Geschwindigkeit der Hydrierung in Alkohol in Gegenwart von Platin- oder Palladiumschwarz (aus den Oxyden) unter 2—3 Atm. Druck bei 25°: KERN, SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1149; in Alkohol in Gegenwart von Platinschwarz unter 770 mm Druck bei 15°, auch bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer ungesättigter Verbindungen: LEBEDEW, KOBLJANSKI, JAKUBTSCHIK, *Soc.* **127**, 422, 426, 430; Ж. **56**, 265, 272. Liefert beim Erhitzen mit Tetralin in Gegenwart von Palladiumschwarz auf 115—120° Dihydroeugenol (AKABORI, SUZUKI, *Pr. Acad. Tokyo* **5**, 255; *C.* **1929** II, 2033). Eugenol gibt bei der Einw. von Bromwasser auch bei Eiskühlung teerige Produkte (READ, REID, *Soc.* **1928**, 1491). Über Anlagerung von Brom und Rhodan vgl. KAUFMANN, *Ar.* **1929**, 7; WATERMAN, PRIESTER, *R.* **48**, 1274. Bei der Einw. von Mangan(III)-sulfat entsteht ein rotes Öl (ENKLAAR, *Chem. Weekb.* **24**, 115; *C.* **1927** I, 2227). Eugenol gibt beim Erwärmen mit 3 Mol Quecksilberacetat und Behandeln mit Natriumchlorid-Lösung eine Verbindung der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_2 + HgCl_2 + HgO$, die bei der Spaltung mit Salzsäure Eugenol zurückliefert (MANCHOT, *A.* **421**, 329; vgl. WATERMAN, PRIESTER, *R.* **48**, 1278).

Oxydation durch Methylenblau in Gegenwart von pflanzlichen Oxydasen: LUTZ, *C. r.* **189**, 63; vgl. CIAMICIAN, GALIZZI, *G.* **52** I, 8. Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 232; vgl. a. v. GRAEVENITZ, *Ar. Pth.* **104**, 300; *C.* **1925** I, 1101. Eugenol hemmt das Wachstum von Bac. tuberculosis sehr stark (SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 133; *C.* **1925** I, 2699; COURMONT, MOREL, BAY, *Parf. mod.* **21**, 161; *C.* **1928** II, 2198).

Analytisches. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 122. Nachweis durch Kuppeln mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und spektroskopische Untersuchung von alkal. Lösungen des entstandenen Farbstoffs in Wasser, Alkohol und Aceton: PALKIN, WALES, *Am. Soc.* **46**, 1489, 1491; **48**, 812. Eugenol gibt in wäßr. Lösung mit Salpetersäure (D: 1,33) eine orangerote bis rote Färbung (HUERRE, *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 181; *C.* **1922** III, 505). Gibt mit seleniger Säure oder Natriumselenit in konz. Schwefelsäure eine gelbgrüne, in Rot übergehende Färbung (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 813; *C.* **1926** II, 926). Gibt mit einem Gemisch aus Wolframsäure, Phosphorsäure und wenig Molybdänsäure in verd. Salzsäure eine nicht spezifische violette Färbung (REIF, *Bio. Z.* **161**, 129). Beim Behandeln mit äther. Phloroglucin-Lösung und Salzsäure entsteht ein roter Farbstoff, der im sichtbaren Gebiet keine selektive Absorption zeigt (POWICK, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 66; *J. agric. Res.* **26**, 337; *C.* **1923** II, 638; **1925** I, 177). Farbreaktionen mit verschiedenen Aldehyden in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68**, 563, 564; *C.* **1927** II, 2696; **1928** I, 1558.

Analysengang zum Nachweis in pharmazeutischen Präparaten: ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* **41**, 503; *C.* **1926** II, 76.

Eugenol läßt sich in Gemischen mit Isoeugenol refraktometrisch bestimmen (GOKHALE, SUDBOROUGH, WATSON, *J. indian Inst. Sci.* **6**, 242; *C.* **1924** II, 324). Bestimmung in Gemischen mit Isoeugenol auf Grund der Schmelzpunktskurve der Benzoate: MCKIE, *Soc.* **119**, 777; vgl. dagegen G., S., W. Bestimmung in äther. Ölen erfolgt durch Fällen des Eugenols als Natriumsalz aus natronalkalischer Lösung mit Natriumbromid und Rücktitration der überschüssigen Natronlauge (VAN URK, *Pharm. Weekb.* **62**, 671; *C.* **1925** II, 1393). Bestimmung in äther. Ölen durch Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung und Rücktitration: VAN ECK, *Pharm. Weekb.* **60**, 907, 938; *C.* **1924** I, 518; vgl. dagegen VAN URK, *Pharm. Weekb.* **60**, 989; BOUMA, *Pharm. Weekb.* **61**, 249; *C.* **1924** I, 2481. Zur Bestimmung in äther. Ölen vgl. a. MASSERA, *Riv. ital. Essenze Prof.* **3**, 12; *C.* **1922** II, 171.

Salze des Eugenols. $NaC_{10}H_{11}O_2$. Platten. F: 115° (MELDRUM, PATEL, *J. indian chem. Soc.* **5**, 93; *C.* **1928** I, 2388). — $KC_{10}H_{11}O_2$. Prismen. F: 128° (M., P.). — $Fe(C_{10}H_{11}O_2)_3$

$+ KC_{10}H_{11}O_2 + C_{10}H_{12}O_2$ (E I 462). Magnetische Susceptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6**, 494; *C.* **1928** II, 2626.

3-Oxy-4-methoxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-brenzcatechin-1-methyläther, Chavibetol $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)^3(O\cdot CH_3)^4$ (H 963; E I 462). Gibt beim Kochen mit Äthyljodid in Natriumäthylat-Lösung Isochavibetoläthyläther (S. 918) (KAFUKU, *Acta phytoch.* **2** [1924/26], 116).

3.4-Dimethoxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-veratrol, Eugenolmethyläther, Methyleugenol $C_{11}H_{14}O_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (H 963; E I 462). *V.* Bildet den Hauptbestandteil des äther. Öls aus dem Holz von Dacrydium Franklini Hook. (Huon-Pinienöl) (SCHIMMEL & Co., *C.* **1910** II, 1757; ANONYMUS, *Bl. imp. Inst.* **22**, 277; *C.* **1925** I, 2474). Fand sich in einem äther. Öl aus Blättern von Doryphora Sassafras Endl. aus Südaustralien (PENFOLD, *Perfum. essent. Oil Rec.* **13**, 274; *C.* **1922** IV, 673). — Kp_{760}: 255,2° (LECAT, *R.* **47**, 15); Kp_{718}: 240—241° (unkorr.) (MANCHOT, *A.* **421**, 326); Kp_{12}: 125—127° (FREUDENBERG, CARRARA, COHN, *A.* **446**, 91). Schwer löslich in heißem Wasser (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3** [1925/26], 268 Anm. 1). Bildet azeotrope Gemische mit Glykol (Kp_{760}: 195,1°; 31,5 Gew.-% Eugenolmethyläther), Eugenol (Kp_{760}: 255,3°; ca. 55 Gew.-% Eugenolmethyläther), Acetamid (Kp_{760}: 216,9°; 50 Gew.-% Eugenolmethyläther) und Propionamid (Kp_{760}: 220,0°; 40 Gew.-% Eugenolmethyläther) (LECAT, *R.* **47**, 15, 16, 18), ferner mit Glycerin (Kp_{760}: 248,3°; 82 Gew.-% Eugenolmethyläther), Zimtaldehyd (Kp_{760}: 253,0°; 20(?) Gew.-% Eugenolmethyläther), Benzoesäure (Kp_{760}: 250,3°; 11 Gew.-% Eugenolmethyläther) und Wasser (Kp_{760}: 99,85°; 3,8 Gew.-% Eugenolmethyläther) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 118, 120, 122).

Liefert mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig in der Kälte 5-Nitro-4-allyl-veratrol (LIONS, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **127**, 1167). Über die Reaktion mit Quecksilberacetat (H 964) vgl. noch MANCHOT, *A.* **421**, 326. Gibt bei längerem Aufbewahren mit ca. 3 Mol Nitrosobenzol in Äther im Dunkeln N-Phenyl-[3.4-dimethoxy-zimtaldehyd]-isoxim (Syst. Nr. 1604) (ALESSANDRI, *G.* **51** II, 135). — Keimtötende Wirkung: PENFOLD, GRANT, *Pr. roy. Soc. N. S. Wales* **58**, 120; *C.* **1926** I, 3634. Verfettende Wirkung auf Mäuse: v. GRAEVENITZ, *Ar. Pth.* **104**, 301, 302; *C.* **1925** I, 1101.

H 963, Z. 12 v. u. statt „April **1899**, *31" lies „April* **1906**, *45*; *C.* **1906** I, *1498".*
H 964, Z. 11 v. o. statt „HCl" lies „KCl".

3-Oxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-brenzcatechin-1-äthyläther, Safroeugenol $C_{11}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Safrol und Methylmagnesiumjodid in siedendem Benzol + Äther (KAFUKU, *Acta phytoch.* **2**, 113; *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 521, S. 1; *C.* **1926** I, 69). — Öl von an Eugenol und Guajacol erinnerndem Geruch. $Kp_{1,5}$: 111—112°; Kp_3: 120°; Kp_{758}: 263,2°. D_4^{20}: 1,0342. n_D^{20}: 1,5299. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin 3-Oxy-4-äthoxy-1-propyl-benzol. Lagert sich bei mehrstündigem Erhitzen mit Kalilauge in cis-3-Oxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol (S. 918) um. — Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. — Blei-, Kupfer- und Calciumsalz sind schwer löslich.

$CH_2\cdot CH{:}CH_2$
·OH
$O\cdot C_2H_5$

3-Methoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther, Eugenoläthyläther, Safroeugenolmethyläther $C_{12}H_{16}O_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(O\cdot C_2H_5)^4$ (H 964; E I 463). *B.* Aus Eugenol durch Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester und Alkali auf 100° (VAN DUIN, *R.* **45**, 351). — $Kp_{11,5}$: 132,4° (korr.). D_4^{20}: 1,013. n_D^{20}: 1,5252.

Äthylenglykol-bis-[2-methoxy-4-allyl-phenyläther], 4.4'-Äthylen-di-eugenol, Dieugenoläthylenäther $C_{22}H_{26}O_4 = [CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2-]_2$ (H 965). Liefert beim Behandeln mit 2 Tln. Natrium und absol. Alkohol erst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad Äthylenglykol-bis-[2-methoxy-4-propyl-phenyläther], 3-Methoxy-4-[β-oxy-äthoxy]-1-propenyl-benzol, 3-Methoxy-4-[β-oxy-äthoxy]-1-propyl-benzol und 3-Propyl-anisol; bei Anwendung von weniger Natrium entsteht außerdem Äthylenglykol-bis-[2-methoxy-4-propenyl-phenyläther] (THOMS, HEYNEN, Festschrift für A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 217; PFAU, *Helv.* **11**, 879).

β.β'-Dieugenyloxy-diäthylsulfid $C_{24}H_{30}O_4S = [CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2]_2S$. *B.* Aus Eugenol beim Behandeln mit β.β'-Dichlor-diäthylsulfid und alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **42**, 1219). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). F: 113,5° (korr.). 100 cm³ Alkohol lösen bei 18° 0,1 g, bei 75° 2 g.

Eugenyloxyacetaldehyd $C_{12}H_{14}O_3 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CHO$ s. S. 924.

3-Methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol, Eugenol-acetat $C_{12}H_{14}O_3 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(O\cdot CO\cdot CH_3)^4$ (H 965). Lichtabsorption im Ultrarot zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red spectra [Washington 1905], S. 257.

2-Methoxy-4-allyl-phenoxyessigsäure, Eugenolessigsäure, Eugenolglykolsäure $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)^3(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)^4$ (H 966). Liefert mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol 2-Methoxy-4-[β-acetoxymercuri-γ-methoxy-propyl]-phenoxyessigsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 423031; *C.* **1926** I, 1715; *Frdl.* **15**, 1608).

Tetraacetylschleimsäure-dieugenylester $C_{34}H_{38}O_{14} = [CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus Eugenol und Tetraacetylschleimsäure-dichlorid in siedendem Toluol (KARIYONE, MOROTOMI, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 33; *C.* **1929** I, 2524). — F: 175°.

3-Methoxy-4-[β-diäthylamino-äthoxy]-1-allyl-benzol, Eugenol-[β-diäthylamino-äthyläther] $C_{16}H_{25}O_2N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (E I 464). *B.* Bei der Kondensation von Eugenol mit Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin in Natriumäthylat-Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 423031; *C.* **1926** I, 1715; *Frdl.* **15**, 1609). — Kp_{10}: 158°. Mercurierung: H. F.

Schwefelsäure-mono-[2-methoxy-4-allyl-phenylester], Eugenolschwefelsäure $C_{10}H_{12}O_5S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)^3(O \cdot SO_3H)^4$ (H 967). *B.* Aus Eugenol beim Kochen mit Schwefeltrioxyd und Pyridin + Benzol oder beim Erhitzen mit 2,5 Mol Kaliumpyrosulfat in 3 Mol Dimethyl- oder Diäthylanilin (BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* **1926**, 686).

6-Nitro-3.4-dimethoxy-1-allyl-benzol, 5-Nitro-4-allyl-brenzcatechin-dimethyläther, 5-Nitro-4-allyl-veratrol, 6-Nitro-eugenol-methyläther $C_{11}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Eugenol-methyläther mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig unter Kühlung (LIONS, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **127**, 1167). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 44°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

$CH_2 \cdot CH:CH_2$; O_2N; $O \cdot CH_3$; $O \cdot CH_3$

8. ***Derivate eines 1-[3.4-Dioxy-phenyl]-propens*** $C_9H_{10}O_2$ ***mit ungewisser Lage der Doppelbindung.***

Eugenyloxyacetaldehyd oder Isoeugenyloxyacetaldehyd $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHO$ oder $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Aus dem Diäthylacetal (s. u.) durch Einw. von konz. Schwefelsäure (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1167). — Dickes Öl. Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation unter Verharzung.

Diäthylacetal $C_{16}H_{24}O_4 = C_3H_5 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von äquimolekularen Mengen Eugenol und Chloracetal mit Kalilauge in Gegenwart von etwas Kupferpulver (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1166). — Kp_6: 175—176°. D^{21}: 1,036. n_D^{21}: 1,5116.

Semicarbazon $C_{13}H_{17}O_3N_3 = C_3H_5 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 189—189,5° (Maquennescher Block) (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1167). Löslich in heißem Alkohol und Essigester, unlöslich in Wasser und Äther. Entfärbt Brom.

9. ***3-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-propen-(1), 2-[2-Oxy-phenyl]-allylalkohol*** $C_9H_{10}O_2 = CH_2:C(CH_2 \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

1-Brom-3-oxy-2-[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propen-(1) $C_9H_7O_2Br_3 = CHBr:C(CH_2 \cdot OH) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ (E I 464). *E I 464, Z. 30 v. o. statt „Syst. Nr. 749" lies „E I 17, 63".*

10. ***1.2-Dioxy-hydrinden, Indandiol-(1.2), Indenglykol,*** Hydrindenglykol, Hydrindendiol-(1.2), $C_9H_{10}O_2 = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH(OH) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot OH$. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. VAN LOON, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 215; *C.* **1920** I, 331; VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 238.

a) ***Niedrigerschmelzendes 1.2-Dioxy-hydrinden, cis-Indandiol-(1.2)*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH(OH) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot OH$ (H 970). *B.* Bei der Oxydation von Inden mit Permanganat in Methanol (BÖESEKEN, *R.* **47**, 687) oder in alkoholisch-wäßriger Lösung bei —50° bis —40° in Gegenwart von Magnesiumsulfat, neben Spuren von trans-Indandiol-(1.2) (HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 365). Entsteht in wechselnden Mengen neben trans-Indandiol-(1.2) bei der Oxydation von Inden mit Benzopersäure in wäßriger, saurer oder alkalischer Lösung bei 10—20° oder bei Siedetemperatur (BÖESEKEN, *R.* **47**, 690). Beim Kochen von trans-Indandiol-(1.2) mit verd. Schwefelsäure (HERMANS, *B.* **57**, 827). Neben sehr geringen Mengen trans-Indandiol-(1.2) bei der Hydratation von Indenoxyd in saurer Lösung (VAN LOON, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 216; *C.* **1920** I, 331; HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 365).

Nadeln (aus Toluol oder Wasser). F: 107,6—107,8° (VERKADE, Mitarb. *A.* **467**, 225), 107° (HERMANS, *B.* **57**, 827 Anm. 11). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1097,5 kcal/Mol (V., Mitarb., *A.* **467**, 226). Erhöht die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Borsäure-

Lösungen (VAN LOON, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 215; *C.* **1920** I, 331; BÖESEKEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 190; *C.* **1926** I, 26). Einfluß auf die Löslichkeit von Arsen(III)-oxyd und Arsonoessigsäure in Eisessig: ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126. — Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure teilweise in die trans-Verbindung umgelagert (HERMANS, *B.* **57**, 827). Liefert bei der Kondensation mit Aceton in Gegenwart von Chlorwasserstoff 1.2-Isopropylidendioxy-hydrinden (HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 344, 365). Gleichgewicht der Reaktion mit Aceton bei 18,0° und 50,9° und Geschwindigkeit dieser Reaktion in verd. Salzsäure bei 24,9° und 44,5°: H., *Ph. Ch.* **113**, 373, 380. Gibt mit Borsäure in wäßr. Kalilauge sehr leicht lösliche Kaliumsalze von cis-Indandiol-(1.2)-borsäuren (HERMANS, *Z. anorg. Ch.* **142**, 107).

cis-1.2-Diacetoxy-hydrinden, cis-Indandiol-(1.2)-diacetat $C_{13}H_{14}O_4$ = $C_6H_4<\frac{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}{CH_2}>CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1515,8 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb. bei KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* **2** [1929], 381).

b) ***Höherschmelzendes 1.2-Dioxy-hydrinden, trans-Indandiol-(1.2)*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_4<\frac{CH(OH)}{CH_2}>CH\cdot OH$ (E I 465). *B.* Entsteht in wechselnden Mengen neben cis-Indandiol-(1.2) bei der Oxydation von Inden mit Benzopersäure in wäßriger, saurer oder alkalischer Lösung bei 10—20° oder bei Siedetemperatur (BÖESEKEN, *R.* **47**, 690; BAUER, BÄHR, *J. pr.* [2] **122**, 211). Aus 2-Jod-1-oxy-hydrinden beim Behandeln mit konzentrierter wäßriger Silbernitrat-Lösung und Verseifen des erhaltenen Mononitrats mit Natriumcarbonat-Lösung (TIFFENEAU, ORECHOW, *C. r.* **170**, 466; *Bl.* [4] **27**, 793). Beim Kochen von cis-Indandiol-(1.2) mit verd. Schwefelsäure (HERMANS, *B.* **57**, 827). Neben Hydrindon-(2) bei der Hydratation von Indenoxyd in schwach alkalischer Lösung (VAN LOON, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 216; *C.* **1920** I, 331).

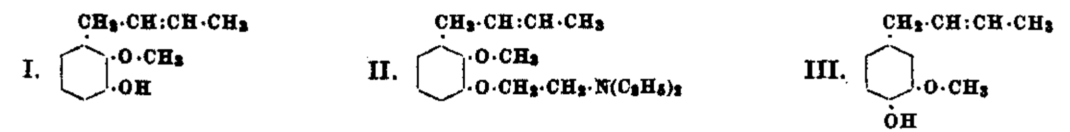
Blättchen (aus Toluol), Nadeln (aus Wasser). F: 158,6—159,6° (VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 227), 158° (HERMANS, *B.* **57**, 827 Anm. 11). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1095,8 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 227). Vermindert in geringem Maße die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Borsäure-Lösungen (VAN LOON, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 215; *C.* **1920** I, 331). Einfluß auf die Löslichkeit von Arsen(III)-oxyd und Arsonoessigsäure in Eisessig: ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126. Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure teilweise in cis-1.2-Dioxy-hydrinden umgelagert (HERMANS, *B.* **57**, 827).

trans-1.2-Diacetoxy-hydrinden, trans-Indandiol-(1.2)-diacetat $C_{13}H_{14}O_4$ = $C_6H_4<\frac{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}{CH_2}>CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1519,3 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb. bei KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* **2** [1929], 381).

3. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_2$.

1. ***2.3-Dioxy-1-β-butenyl-benzol, 3-Crotyl-brenzcatechin*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2^{2,3}$.

3-Oxy-2-methoxy-1-β-butenyl-benzol, 6-Crotyl-guajacol $C_{11}H_{14}O_2$, Formel I. *B.* Durch Umsetzung von Guajacol mit Crotylbromid und Umlagerung des erhaltenen Äthers (I. G. Farbenind., D.R.P. 433182; *C.* **1926** II, 2224; *Frdl.* **15**, 1501). — Kp_{15}: 135° bis 139°.



2-Methoxy-3-[β-diäthylamino-äthoxy]-1-β-butenyl-benzol $C_{17}H_{27}O_2N$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-2-methoxy-1-β-butenyl-benzol mit Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin und Natriumäthylat-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 433182; *C.* **1926** II, 2223; *Frdl.* **15**, 1501). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 174—178°. — Gibt mit Säuren krystallisierende Salze.

2. ***3.4-Dioxy-1-β-butenyl-benzol, 4-Crotyl-brenzcatechin*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

4-Oxy-3-methoxy-1-β-butenyl-benzol, 5-Crotyl-guajacol, Homoeugenol $C_{11}H_{14}O_2$, Formel III. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-butanol-(3) mit 60%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MANNICH, MERZ, *Ar.* **1927**, 105). — Schwach fluorescierendes Öl. Kp_{12}: ca. 144—146°. Schmeckt brennend und riecht etwas nach Eugenol und Kresol.

3.4-Dimethoxy-1-β-butenyl-benzol, 4-Crotyl-veratrol, Homoeugenolmethyläther $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von Homoeugenol mit Dimethylsulfat in 8%iger Natronlauge (MANNICH, MERZ, *Ar.* **265**, 106). — Öl. Kp_{11}: ca. 142—144°. — Liefert bei der Oxydation mit Ozon in Benzol Homoveratrumaldehyd.

3. ***3-Oxy-2-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-propen-(1), β-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-allylalkohol*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2:C(CH_2\cdot OH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$.

1-Brom-3-oxy-2-[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]-propen-(1) $C_{10}H_9O_2Br_3 = CHBr:C(CH_2\cdot OH)\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot OH$ (E I 465).

E I 465, Textzeile 13 v. u. statt „Syst. Nr. 749" lies „E I 17, 66".

4. ***5.8-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5.8-Dioxy-tetralin, ar. Tetrahydro-α-naphthohydrochinon*** $C_{10}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 970). *B.* Aus dem Diacetat beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2363). — Krystalle (aus Wasser). F: 185° (D., A.), 176—177° (SKITA, ROHRMANN, *B.* **63** [1930], 1479), 178° (ALDER, STEIN, *A.* **501** [1933], 281), 179—180° (NOGUCHI, KAWANAMI, *B.* **71** [1938], 1428).

5.8-Diacetoxy-tetralin $C_{14}H_{16}O_4 = C_{10}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Hydrierung von 5.8-Diacetoxy-1.4-dihydro-naphthalin bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2363). — Krystalle (aus Essigester). F: 186—187°. In der Kälte schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

5. ***6.7-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6.7-Dioxy-tetralin*** $C_{10}H_{12}O_2$, Formel I.

7-Oxy-6-phenylsulfon-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Phenylsulfon-tetralol-(6), Phenyl-[7-oxy-tetralyl-(6)]-sulfon $C_{16}H_{16}O_3S$, Formel II. *B.* Aus Tetralol-(6)-sulfonsäure-(7) beim Überleiten von Benzoldampf bei 110—120° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (H. MEYER, *A.* **433**, 337, 350). — Blättchen (aus Eisessig). F: 197°.

I. (HO, HO; CH_2, CH_2, CH_2, CH_2) II. (HO, $C_6H_5\cdot SO_2$; CH_2, CH_2, CH_2, CH_2) III. (R·O; CH_2, CH·OH, CH_2, CH_2)

6. ***2.7-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2.7-Dioxy-tetralin*** $C_{10}H_{12}O_2$, Formel III (R = H).

2-Oxy-7-methoxy-tetralin $C_{11}H_{14}O_2$, Formel III ($R = CH_3$). *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 7-Methoxy-naphthol-(2) in Gegenwart von Palladiummohr in Äther + Eisessig (WINDAUS, *B.* **57**, 1736). — Nadeln (aus Petroläther). F: 71°. Leicht löslich in Äther, Essigester und Alkohol; schwer löslich in Wasser und Natronlauge.

7. ***1.2-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1.2-Dioxy-tetralin,*** 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-1.2-diol $C_{10}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 521; D., *R.* **41**, 325; VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 239.

a) ***Niedrigerschmelzendes 1.2-Dioxy-tetralin, cis-1.2-Dioxy-tetralin*** $C_{10}H_{12}O_2$. *B.* Aus 1.2-Dihydro-naphthalin in Alkohol bei der Oxydation mit 4%iger Permanganat-Lösung in Gegenwart von 5% Magnesiumsulfat in Alkohol bei —50° bis —40° (HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 366; VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 227; vgl. STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 69), in geringerer Ausbeute bei der Oxydation mit 1%iger Permanganat-Lösung bei 0° (BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 523; vgl. a. DERX, *R.* **41**, 337; BÖE., *R.* **47**, 688). Im Gemisch mit wenig trans-1.2-Dioxy-tetralin bei der Oxydation von 1.2-Dihydro-naphthalin mit Quecksilberacetat (ST., R., *B.* **54**, 68; BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 522). In geringer Menge beim Kochen von trans-1.2-Dioxy-tetralin mit verd. Säuren (HERMANS, *B.* **57**, 827). Durch Verseifen des Diacetats (S. 927) mit 15%iger methylalkoholischer Kalilauge (STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 66, 68).

Blättchen (aus Benzol, Toluol oder Wasser). F: 101,5—102° (STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 68), 102° (BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 523; DERX, *R.* **41**, 325), 102,5—103,5° (VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 227). Bei raschem Abkühlen der Schmelze entstehen Krystalle vom Schmelzpunkt 97—98° (BÖE., DERX, *R.* **40**, 523). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1249,6 kcal/Mol (V., Mitarb., *A.* **467**, 227, 235). 100 g Wasser lösen bei 17° 1,86 g (HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 350). Sehr schwer löslich in kaltem Benzol (ST., R.). Löslichkeiten im System

cis-1.2-Dioxy-tetralin-Borsäure-Wasser bei 25°: HERMANS, *Z. anorg. Ch.* **142**, 113, 114. Erhöht die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Borsäure-Lösungen (DERX, *R.* **41**, 325; vgl. a. BÖESEKEN, *R.* **41**, 778).

Geht beim Kochen mit verd. Säuren teilweise in trans-1.2-Dioxy-tetralin über (HERMANS *B.* **57**, 827). Liefert mit Borsäure und Kalilauge in wäßr. Lösung das Monokaliumsalz der 1.2-Dioxy-tetralin-borsäure (s. u.) (HE., *Z. anorg. Ch.* **142**, 106). Gibt mit Aceton in Gegenwart von Chlorwasserstoff 1.2-Isopropylidendioxy-tetralin (BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 523). Gleichgewicht der Reaktion mit Aceton bei 18° und 50,9° und Geschwindigkeit der Reaktion mit Aceton in verd. Salzsäure bei 24,9° und 44,5°: HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 373, 380.

1.2-Dioxy-tetralin-borsäure $C_{10}H_{11}O_3B = C_{10}H_{10}<^{O}_{O}>B\cdot OH$. — $KC_{10}H_{10}O_3B + aq$. *B.* Durch Einw. von Kalilauge auf cis-1.2-Dioxy-tetralin und Borsäure in wäßr. Lösung (HERMANS, *Z. anorg. Ch.* **142**, 106). Nadeln.

cis-1.2-Diacetoxy-tetralin $C_{14}H_{16}O_4 = C_{10}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man kocht 1.2-Dibrom-tetralin mit Kaliumacetat und Eisessig, verseift mit methylalkoholischer Kalilauge, acetyliert und trennt cis- und trans-1.2-Diacetoxy-tetralin durch Auslesen der Krystalle (STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 66). Entsteht neben wenig trans-1.2-Diacetoxy-tetralin beim Kochen von 1.2-Dibrom-tetralin mit Silberacetat und Eisessig (ST., R., *B.* **54**, 68). — Krystalle (aus Petroläther). F: 78,6—79,2°.

b) ***Höherschmelzendes 1.2-Dioxy-tetralin, trans-1.2-Dioxy-tetralin*** $C_{10}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben cis-1.2-Dioxy-tetralin bei der Oxydation von 1.2-Dihydro-naphthalin mit Quecksilberacetat (STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 68; BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 522). Beim Erwärmen von 1.2-Dibrom-tetralin mit Kaliumcarbonat-Lösung (TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **27**, 790) oder mit wäßr. Kalilauge, neben anderen Produkten (ST., R., *B.* **54**, 65). Aus 2-Jod-tetralol-(1) in Äther beim Behandeln mit konz. Silbernitrat-Lösung und Verseifen des erhaltenen Mononitrats (TI., O., *C. r.* **170**, 466; *Bl.* [4] **27**, 788). Durch Kochen von nicht näher beschriebenem 1-Brom-tetralol-(2) mit verd. Kalilauge, neben anderen Produkten (STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 65). Bildet sich langsam bei der Einw. von Säuren auf cis-1.2-Dioxy-tetralin (BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 523; D., *R.* **41**, 338; BÖE., *R.* **47**, 688; HERMANS, *B.* **57**, 827). Durch Verseifung des Diacetats (s. u.) mit 15%iger methylalkoholischer Kalilauge (ST., R., *B.* **54**, 66).

(Formel: OH; CH—CH·OH; CH₂—CH₂ am Benzolring)

Nadeln (aus Benzol, Toluol oder Äther). F: 111,8—112,4° (VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 228), 112—113° (TIFFENEAU, ORECHOW, *C. r.* **170**, 467; *Bl.* [4] **27**, 790; STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 65; BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 523). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1248,3 kcal/Mol (V., Mitarb., *A.* **467**, 228, 236). 100 g Wasser lösen 1,2 g (DERX, *R.* **41**, 325); sehr leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, ziemlich leicht in Äther, fast unlöslich in Petroläther (T., O.). Vermindert die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Borsäure-Lösungen in geringem Maße (D., *R.* **41**, 325). — Liefert in stark verd. Alkohol mit 5%iger Permanganat-Lösung bei 6° Hydrozimtsäure-carbonsäure-(2) und andere Produkte (ST., R., *B.* **54**, 66). Geht beim Kochen mit verd. Säuren teilweise in cis-1.2-Dioxy-tetralin über (HERMANS, *B.* **57**, 827). Reagiert nicht mit Aceton (BÖE., D., *R.* **40**, 523).

trans-1.2-Diacetoxy-tetralin $C_{14}H_{16}O_4 = C_{10}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* siehe bei cis-1.2-Diacetoxy-tetralin, s. o. Entsteht ferner aus trans-1.2-Dioxy-tetralin beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 65). — Krystalle (aus Petroläther). F: 84°. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1667,0 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb. bei KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* **2** [1929], 381). Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer kaltem Petroläther (ST., R.).

8. ***2.3-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2.3-Dioxy-tetralin*** $C_{10}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 521; D., *R.* **41**, 325; VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 239.

(Formel: Benzolring mit CH₂—CH·OH; CH₂—CH·OH)

a) ***2.3-Dioxy-tetralin vom Schmelzpunkt 125°, cis-2.3-Dioxy-tetralin*** $C_{10}H_{12}O_2$ [H 971; dort als trans-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) bezeichnet]. *B.* In geringer Menge beim Kochen von trans-2.3-Dioxy-tetralin mit verd. Schwefelsäure (HERMANS, *B.* **57**, 827). Reindarstellung und Trennung von der trans-Form über die Acetonverbindung: VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 228; BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 522. — Nadeln (aus Chloroform + Toluol). F: 124,2—125,0° (V., Mitarb.), 122,0—122,4° (HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 367). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1249,7 kcal/Mol (V., Mitarb., *A.* **467**, 229, 236). 100 g Wasser lösen bei 18° 1,42 g (HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 350).

Vermindert die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Borsäure-Lösungen in geringerem Maße als die trans-Verbindung (DERX, *R.* **41**, 325; BÖESEKEN, *R.* **41**, 778). — Liefert mit überschüssigem Aceton in Gegenwart von Chlorwasserstoff 2.3-Isopropylidendioxy-tetralin (BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 522). Gleichgewicht der Reaktion mit Aceton bei 18° und 50,9° und Geschwindigkeit der Reaktion mit Aceton in verd. Salzsäure bei 24,9° und 44,5°: HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 374, 381.

b) ***2.3-Dioxy-tetralin vom Schmelzpunkt 136°, trans-2.3-Dioxy-tetralin*** $C_{10}H_{12}O_2$ [H 971; dort als cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) bezeichnet]. *B.* Aus 3-Jod-tetralol-(2) bei der Einw. von Silbernitrat in Äther und nachfolgendem Behandeln mit Wasserdampf in wäßriger oder sodaalkalischer Lösung (TIFFENEAU, ORECHOW, *C. r.* **170**, 467; *Bl.* [4] **27**, 792). Zur Trennung von cis-1.2-Dioxy-tetralin über die Acetonverbindung und Reindarstellung vgl. BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 522; VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 228. — Krystalle (aus Toluol). F: 135,6—136,2° (VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 229), 135° (T., O.; DERX, *R.* **41**, 325). Ist nicht flüchtig mit Wasserdampf (T., O.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1248,4 kcal/Mol (V., Mitarb., *A.* **467**, 229, 236). 100 g Wasser lösen 1,2 g (DERX, *R.* **41**, 325). Vermindert die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Borsäure-Lösungen (D.). — Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure teilweise in cis-2.3-Dioxy-tetralin über (HERMANS, *B.* **57**, 827). Reagiert nicht mit Aceton (BÖESEKEN, DERX, *R.* **40**, 521).

c) ***2.3-Dioxy-tetralin vom Schmelzpunkt 142°, Verbindung aus cis- und trans-2.3-Dioxy-tetralin*** $C_{10}H_{12}O_2$ (H 972). Zur Bildung aus den Komponenten in Benzol vgl. VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 230. — F: 141,8—142,8°. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1247,7 kcal/Mol (V., Mitarb., *A.* **467**, 230, 236).

4. Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{14}O_2$.

1. ***3.4-Dioxy-1-[γ-methyl-β-butenyl]-benzol, 4-[γ.γ-Dimethyl-allyl]-brenzcatechin*** $C_{11}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ / OH / OH

4-Oxy-3-methoxy-1-[γ-methyl-β-butenyl]-benzol, 5-[γ.γ-Dimethyl-allyl]-guajacol $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)^3(OH)^4$. *B.* Beim Erhitzen von Guajacol-[γ.γ-dimethyl-allyläther] auf 220° (STAUDINGER, KREIS, SCHILT, *Helv.* **5**, 752). — Kp_{12}: 148—149°.

3.4-Dimethoxy-1-[γ-methyl-β-butenyl]-benzol, 4-[γ.γ-Dimethyl-allyl]-veratrol $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-1-[γ-methyl-β-butenyl]-benzol durch Einw. von Dimethylsulfat (STAUDINGER, KREIS, SCHILT, *Helv.* **5**, 752). — Öl. Kp_{10}: ca. 140°. — Gibt bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessig oder mit Permanganat wenig Veratrumsäure.

2. ***[1.2-Dioxy-cyclopentyl]-benzol, 1-Phenyl-cyclopentandiol-(1.2)*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)<\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH(OH) \cdot CH_2 \end{matrix}$. cis-Form, 1-Phenyl-cyclopentan-cis-diol-(1.2). Zur Konfiguration vgl. VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 238; MAAN, *R.* **48**, 342. — *B.* Aus 1-Phenyl-cyclopenten-(1) in Alkohol bei der Oxydation mit Permanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat bei —50° bis —40°; Reinigung über die Verbindung mit Aceton (VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 224; MAAN, *R.* **48**, 333, 335). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 64,6—65,4° (V., Mitarb.), 65° (M.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1412,6 kcal/Mol (V., Mitarb., *A.* **467**, 225, 235). Kryoskopisches Verhalten in Kaliumborat-Lösung: M., *R.* **48**, 348. Elektrisches Leitvermögen von 1-Phenyl-cyclopentan-cis-diol-(1.2) in 70%igem Alkohol und in wäßrig-alkoholischer Borsäure-Lösung bei 25°: M., *R.* **48**, 338. — Geht beim Kochen mit 0,025 n-wäßrig-alkoholischer Salzsäure teilweise in 1-Phenyl-cyclopentanon-(2) über (VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 225). Liefert bei der Einw. von Aceton in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 1.2-Isopropylidendioxy-1-phenyl-cyclopentan (V., Mitarb.).

Borsäure-Verbindungen: $C_{11}H_{12}O_2B \cdot OH$. Nadeln. F: 107—110° (MAAN, *R.* **48**, 340). — $[(C_{11}H_{12}O_2)_2B]H$. F: 129° (VERKADE, COOPS, zitiert bei MAAN, *R.* **48**, 341).

3. ***1.2-Dioxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1.2-Dioxy-1-methyl-tetralin*** $C_{11}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. cis-Form. *B.* Aus 1-Methyl-3.4-dihydro-naphthalin und Permanganat in wäßr. Aceton unter Eiskühlung, neben 2-Acetyl-hydrozimtsäure (v. AUWERS, *B.* **58**, 153, 155). — Nadeln (aus Ligroin). F: 75—76°. Leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

HO C CH_3 / CH·OH / CH_2 / CH_2

5. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{16}O_2$.

1. ***4.5-Dioxy-1-propyl-3-propenyl-benzol, 5-Propyl-3-propenyl-brenzcatechin*** $C_{12}H_{16}O_2$, Formel I.

4-Oxy-5-methoxy-1-propyl-3-propenyl-benzol, 5-Propyl-3-propenyl-guajacol $C_{13}H_{18}O_2$, Formel II. *B.* Man destilliert ein Gemisch von 6-Oxy-5-methoxy-3-propyl-1-allyl-benzol, 26%iger methylalkoholischer Kalilauge und Äthylenglykol bis zu einer Siedetemperatur von 140° und kocht anschließend unter Rückfluß (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 97). — Krystalle (aus Benzin). F: 59,5—60°. Kp_{15}: 165—167°. — Phenylurethan. F: 98—99°.

I: HO·, HO·, ·CH:CH·CH₃, ·CH₂·C₂H₅ — II: HO·, CH₃·O·, ·CH:CH·CH₃, ·CH₂·C₂H₅ — III: CH₂:CH·CH₂·O·, CH₃·O·, ·CH:CH·CH₃, ·CH₂·C₂H₅ — IV: HO·, R·O·, ·CH₂·CH:CH₂, ·CH₂·C₂H₅

5-Methoxy-4-allyloxy-1-propyl-3-propenyl-benzol $C_{16}H_{22}O_2$, Formel III. *B.* Aus 6-Oxy-5-methoxy-3-propyl-1-propenyl-benzol durch längeres Kochen mit Allylbromid und Kaliumcarbonat (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 97). — Öl. Kp_{15}: 174—176°. D_{15}^{15}: 0,9860. — Geht bei 7-stdg. Kochen unter Rückfluß in Wasserstoffatmosphäre bei 13 mm Druck in 4-Oxy-5-methoxy-1-propyl-3-[β-allyl-propenyl]-benzol, 4-Oxy-5-methoxy-1-propyl-3-propenyl-benzol und harzige Produkte über.

2. ***4.5-Dioxy-1-propyl-3-allyl-benzol, 5-Propyl-3-allyl-brenzcatechin*** $C_{12}H_{16}O_2$, Formel IV (R = H).

4-Oxy-5-methoxy-1-propyl-3-allyl-benzol, 5-Propyl-3-allyl-guajacol $C_{13}H_{18}O_2$, Formel IV (R = CH_3). *B.* Aus 3-Methoxy-4-allyloxy-1-propyl-benzol durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 190—200° (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 96). — Kp_{760}: 282—283°; $Kp_{14,5}$: 157—158°. D_{15}^{15}: 1,0139. Löslich in 2%iger Natronlauge; mit stärkerer Natronlauge entsteht ein schwerlösliches Natriumsalz. — Lagert sich beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge und Glykol auf 140° in 4-Oxy-5-methoxy-1-propyl-3-propenyl-benzol (s. o.) um. — Phenylurethan. F: 103,5°.

3. ***2.4-Dioxy-1-cyclohexyl-benzol, 2'.4'-Dioxy-1.2.3.4.5.6-hexahydro-diphenyl, 4-Cyclohexyl-resorcin*** $C_{12}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von Resorcin mit Cyclohexylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf dem Wasserbad (BARTLETT, GARLAND, *Am. Soc.* **49**, 2099). — Blättchen. F: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; 100 cm³ Wasser lösen bei 25° 51 mg. — Färbt sich an der Luft allmählich braun. Die Lösung in Wasser beginnt nach einiger Zeit zu fluorescieren. — Bactericide Wirkung: BA., GA. — Natriumsalz. Löslich in Wasser.

(Formel: C_6H_{11}, ·OH, OH)

4. ***[1.2-Dioxy-cyclohexyl]-benzol, 1-Phenyl-cyclohexandiol-(1.2)*** $C_{12}H_{16}O_2$ = $C_6H_5\cdot C(OH){<}{CH(OH)\cdot CH_2 \atop CH_2 — CH_2}{>}CH_2$. Zur Konfiguration der nachfolgenden Verbindungen vgl. BÖESEKEN, *B.* **56**, 2409; KUHN, EBEL, *B.* **58**, 922; NAMETKIN, Ж. **57**, 75; *C.* **1926** I, 2686; VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 239; MAAN, *R.* **48**, 342.

a) ***1-Phenyl-cyclohexandiol-(1.2) vom Schmelzpunkt 95°, 1-Phenyl-cyclohexan-cis-diol-(1.2)*** $C_{12}H_{16}O_2$ = $C_6H_5\cdot C_6H_9(OH)_2$ (E I 467). *B.* Aus 1-Phenyl-cyclohexen-(1) durch Oxydation mit Permanganat bei —30° (BÖESEKEN, *B.* **56**, 2410; VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 232; vgl. NAMETKIN, Ж. **55**, 67; **57**, 75; *C.* **1925** I, 222; **1926** I, 2686). Aus 1-Phenyl-cyclohexen-(1)-oxyd beim Erwärmen mit Wasser im Rohr auf 110° (NAMETKIN, IWANOW, *B.* **56**, 1806; N., Ж. **55**, 66) oder beim Kochen mit 0,05 n-Schwefelsäure, neben wenig 1-Phenyl-cyclohexan-trans-diol-(1.2) (BÖE.; V., Mitarb., *A.* **467**, 232; MAAN, *R.* **48**, 335). Aus 1-Phenyl-cyclohexan-trans-diol-(1.2) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (BÖESEKEN, *B.* **56**, 2411). Trennung von der trans-Form erfolgt über die Acetonverbindung (VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 232; BÖE., *B.* **56**, 2410; MAAN, *R.* **48**, 336).

Nadeln (aus Chloroform + Petroläther), Prismen (aus Wasser). F: 95° (NAMETKIN, IWANOW, *B.* **56**, 1806; N., Ж. **55**, 67), 95,5—96° (VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 233), 96° (MAAN, *R.* **48**, 342). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1561,4 kcal/Mol (V., Mitarb., *A.* **467**, 233, 237). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol (N., I.; N., Ж. **55**, 66). Kryoskopisches Verhalten in Kaliumborat-Lösung: M., *R.* **48**, 348. Elektrisches Leitvermögen von 1-Phenyl-cyclohexan-cis-diol-(1.2) in Wasser und in Borsäure-Lösung bei 25°: M., *R.* **48**, 337. — Liefert mit Aceton in Gegenwart von Chlorwasserstoff 1.2-Isopropylidendioxy-1-phenyl-cyclohexan (BÖESEKEN, *B.* **56**, 2410; VERKADE, Mitarb., *A.* **467**, 232; MAAN, *R.* **48**, 336).

Monoacetat $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot C_6H_9(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 467). F: 118° (Böeseken, *B.* **56**, 2411).

b) ***1-Phenyl-cyclohexandiol-(1.2) vom Schmelzpunkt 99°, 1-Phenyl-cyclohexan-trans-diol-(1.2)*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot C(OH){<}{\begin{smallmatrix}CH_2\text{——}CH_2\\ CH(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH_2$. *B.* In geringer Menge neben der cis-Form beim Kochen von 1-Phenyl-cyclohexen-(1)-oxyd mit 0,05 n-Schwefelsäure (Böeseken, *B.* **56**, 2410; Verkade, Mitarb., *A.* **467**, 233; Maan, *R.* **48**, 335). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 98,5° (Böe.), 99° (Maan, *R.* **48**, 342), 99—99,5° (V., Mitarb.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1562,3 kcal/Mol (V., Mitarb., *A.* **467**, 233, 237). Elektrisches Leitvermögen von 1-Phenyl-cyclohexan-trans-diol-(1.2) in Wasser und in Borsäure-Lösung bei 25°: M., *R.* **48**, 337. — Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in 1-Phenyl-cyclohexan-cis-diol-(1.2) über (Böe.). Reagiert nicht mit Aceton (Böe.).

5. ***Cyclopentyl-[2.4-dioxy-phenyl]-methan, 4-[Cyclopentyl-methyl]-resorcin*** $C_{12}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Cyclopentyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure (Talbot, Adams, *Am. Soc.* **49**, 2041). — F: 95—96°. Löslich in Chloroform und Petroläther.

$CH_2\cdot C_5H_9$; OH ; OH

6. Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{18}O_2$.

1. ***2.4-Dioxy-1-hexahydrobenzyl-benzol, 2'.4'-Dioxy-1.2.3.4.5.6-hexahydro-diphenylmethan, 4-Hexahydrobenzyl-resorcin*** $C_{13}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Cyclohexyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure (Talbot, Adams, *Am. Soc.* **49**, 2041). — F: 116,5—117,5°. Löslich in Chloroform.

$CH_2\cdot C_6H_{11}$; OH ; OH

2. ***1-Benzyl-cyclohexandiol-(1.2), 1.2-Dioxy-1.2.3.4.5.6-hexahydro-diphenylmethan*** $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH){<}{\begin{smallmatrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH_2$ (vgl. E I 467). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Schütteln einer äther. Lösung von 2-Jod-1-benzyl-cyclohexanol-(1) mit Silbernitrat-Lösung (Tiffeneau, Porcher, *Bl.* [4] **31**, 331). — Nadeln (aus Petroläther). F: 96—97°. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure 1-Benzyl-cyclohexanon-(2).

7. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{20}O_2$.

1. ***2'.4'-Dioxy-1.2.3.4.5.6-hexahydro-dibenzyl, 1-Cyclohexyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-äthan, 4-[Hexahydro-β-phenäthyl]-resorcin*** $C_{14}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Hexahydrobenzyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure (Talbot, Adams, *Am. Soc.* **49**, 2041). — F: 109—110°. Löslich in Chloroform und Petroläther.

$CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$; OH ; OH

2. ***4.4'-Dioxy-α-methyl-1.2.3.4.5.6-hexahydro-diphenylmethan, 1-[4-Oxy-cyclohexyl]-1-[4-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{20}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_{10}\cdot OH$. Ist wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Stereoisomeren. — *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan mit Wasserstoff und Nickel in Isoamylalkohol im Autoklaven auf 230° (v. Braun, *A.* **472**, 78). — Erstarrt beim Abkühlen glasartig. Kp_{12}: 240°. Leicht löslich in Alkalien.

1-[4-Oxy-cyclohexyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthan $C_{15}H_{22}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_{10}\cdot OH$. *B.* Aus 1-[4-Oxy-cyclohexyl]-1-[4-oxy-phenyl]-äthan beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkali (v. Braun, *A.* **472**, 79). — $Kp_{0,3}$: 175—178°. Unlöslich in Alkali.

3. ***1.2-Dioxy-4-methyl-1.2.3.4.5.6-hexahydro-diphenylmethan, 1-Methyl-4-benzyl-cyclohexandiol-(3.4)*** $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH){<}{\begin{smallmatrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 3-Jod-1-methyl-4-benzyl-cyclohexanol-(4) in Äther mit wäßr. Silbernitrat-Lösung (Tiffeneau, Porcher, *Bl.* [4] **31**, 333). — Krystalle (aus Benzin). F: 88°.

4. ***9.10-Dioxy-1 bis 10-dekahydro-phenanthren, Oktahydro-phenanthren-hydrochinon*** $C_{14}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrierung von Phenanthrenchinon in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig + konz. Salzsäure bei 50—80° und 2—3 Atm. Druck (SKITA, *B.* **58**, 2691; D.R.P. 461232; *Frdl.* **16**, 657). — F: 136°. Kp: 352—355°. — Liefert bei der Oxydation mit Quecksilber(II)-acetat bei 80° 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthrenchinon.

Diacetat $C_{18}H_{24}O_4 = C_{14}H_{18}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (SKITA, *B.* **58**, 2691).

8. 4.4'-Dioxy-α.α-dimethyl-1.2.3.4.5.6-hexahydro-diphenylmethan, 2-[4-Oxy-cyclohexyl]-2-[4-oxy-phenyl]-propan $C_{15}H_{22}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_{10}\cdot OH$. Ist wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren (v. BRAUN, *A.* **472**, 68). — *B.* Bei der Hydrierung von 2.2-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan in Gegenwart von Nickel bei 170—180° unter 10—15 Atm. Druck (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 442887; *Frdl.* **15**, 1739; vgl. v. BRAUN, *A.* **472**, 67, 68). — Erstarrt in der Kälte glasartig (Chem. Fabr. SCHERING). $Kp_{0,8}$: 213° (Chem. Fabr. SCHERING); Kp_{12}: 244—248° (v. B.).

Monomethyläther, 2-[4-Oxy-cyclohexyl]-2-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_{10}\cdot OH$. *B.* Aus 2-[4-Oxy-cyclohexyl]-2-[4-oxy-phenyl]-propan bei der Einw. von Dimethylsulfat und Alkali (v. BRAUN, *A.* **472**, 69). — Dickes Öl. Kp_1: 170—175°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 2-[4-Oxo-cyclohexyl]-2-[4-methoxy-phenyl]-propan; bei der Oxydation mit kalter alkalischer Permanganat-Lösung entsteht 5-Methyl-5-[4-methoxy-phenyl]-hexan-dicarbonsäure-(1.4).

Diacetat $C_{19}H_{26}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-[4-Oxy-cyclohexyl]-2-[4-oxy-phenyl]-propan mit Acetanhydrid (v. BRAUN, *A.* **472**, 68). — Flüssigkeit. Kp_{16}: 234—237°.

9. 4.4'-Dioxy-α-propyl-1.2.3.4.5.6-hexahydro-diphenylmethan, 1-[4-Oxy-cyclohexyl]-1-[4-oxy-phenyl]-butan $C_{16}H_{24}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C_6H_{10}\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von etwas mehr als 6 Atomen Wasserstoff auf 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-butan in Gegenwart von Nickel im Autoklaven bei 220° (v. BRAUN, *A.* **472**, 75). — Kp: 360—370°.

Diacetat $C_{20}H_{28}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Dickes Öl. Kp_{15}: 230—234° (v. BRAUN, *A.* **472**, 75).

10. Dioxy-Verbindungen $C_{17}H_{26}O_2$.

1. ***4.4'-Dioxy-3.3'.α.α-tetramethyl-1.2.3.4.5.6-hexahydro-diphenylmethan, 2-[4-Oxy-3-methyl-cyclohexyl]-2-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan*** $C_{17}H_{26}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.2-Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter Druck bei 150—170° (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 442887; *Frdl.* **15**, 1740). — Glasartige Masse. $Kp_{0,8}$: 210°.

2. ***1-Methyl-3-propyl-5-[α-oxy-benzyl]-cyclohexanol-(4) (?)*** $C_{17}H_{26}O_2 = HO\cdot HC<\begin{matrix}CH(CH_2\cdot C_2H_5)\text{——}CH_2\\CH[CH(OH)\cdot C_6H_5]\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$(?). *B.* Durch Kondensation von 1-Methyl-3-propyl-cyclohexanon-(4) mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriummethylat, neben anderen Produkten (CORNUBERT, LE BIHAN, *Bl.* [4] **41**, 1084). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°. Kp_{17}: 197—199°.

Diacetat $C_{21}H_{30}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_8(CH_3)(C_3H_7)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-3-propyl-5-[α-oxy-benzyl]-cyclohexanol-(4)(?) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (CORNUBERT, LE BIHAN, *Bl.* [4] **41**, 1085). — Krystalle (aus Petroläther). F: 86°.

11. 3.5-Dioxy-1-ϑ-pentadecenyl-benzol, 1-[3.5-Dioxy-phenyl]-pentadecen-(8), 5-ϑ-Pentadecenyl-resorcin, Bilobol $C_{21}H_{34}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FURUKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **24**, 315; **26**, 179; *C.* **1935** I, 1070; II, 232. — *V.* In der Frucht von Gingko biloba (KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* **3**, 91; *C.* **1928** II, 2256). —

Nadeln (aus Petroläther). F: 36—37°. Löslich in Alkalilaugen. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Alkohol Dihydrobilobol $C_{21}H_{36}O_2$ (S. 911). — Gibt mit Eisenchlorid keine, mit Diazobenzolsulfonsäure eine orangerote, mit Chloroform und Alkali beim Erhitzen eine rote Färbung. — Ruft sehr starke Hautentzündungen hervor.

12. 1-Cyclopentyl-13-[2.4-dioxy-phenyl]-tridecan $C_{24}H_{40}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1-Cyclopentyl-13-[2.4-dioxy-phenyl]-tridecanon-(13) (Dihydrochaulmoogroylresorcin) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (HINEGARDNER, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1508). — Krystalle (aus Ligroin). F: 73—74°.

OH
HO·C6H3·[CH2]12·CH<CH2·CH2 / CH2·CH2

13. 1-[3-Oxy-phenyl]-nonadecen-(10)-ol-(2), ϑ-Heptadecenyl-[3-oxy-benzyl]-carbinol $C_{25}H_{42}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$.

1-[3-Methoxy-phenyl]-nonadecen-(10)-ol-(2), ϑ-Heptadecenyl-[3-methoxy-benzyl]-carbinol $C_{26}H_{44}O_2 = CH_3\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. JONES, *Pr. roy. Soc. Queensland* **45**, 38; *C.* **1934** II, 3259. — *B.* Bei der Reduktion von Campnospermonyl-methyläther (Syst. Nr. 749) mit Natrium und Alkohol (JONES, SMITH, *Soc.* **1928**, 69). — Kp_5: 250°. $D^{15.5}$: 0,9191.

14. Cholestendiol $C_{27}H_{46}O_2$, Formel I.

Diacetat $C_{31}H_{50}O_4 = C_{27}H_{44}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

I. [Strukturformel: CH3; CH·[CH2]3·CH(CH3)2; H3C; H2C, CH2, C, CH, CH2; H2C, CH2, C=C, CH, CH, CH2; HO, H>C, CH2, C, CH, CH2; H3C; OH]

15. Ergostendiol I $C_{28}H_{48}O_2$, Formel II, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

II. [Strukturformel: CH3; CH·CH2·CH2·CH·CH(CH3)2; CH3; H3C; H2C, CH2, C, CH, CH2; CH3; H2C, CH2, C, CH, C=C, CH2; HO·HC, CH2, C, CH2, CH2; OH]

16. Dihydrobetulin, Lupandiol $C_{30}H_{52}O_2$, Formel III. Zur Konstitution vgl. die im Artikel Betulin (S. 937) angegebene Literatur. — *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Diacetats mit isoamylalkoholischer Kalilauge in Pyridin (VESTERBERG, *B.* **60**, 1535; RUZICKA, BRÜNGGER, GUSTUS, *Helv.* **15** [1932], 644). — Blättchen. F: 277° (korr.?) (V.), 271° (R., B., G.). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (R., B., G.). $[\alpha]_D^{20}$: —19,1° (V.).

III. [Strukturformel: H3C>C<CH3; HO·HC, CH, CH2, CH2; H2C, CH2, C, CH, C<CH3, CH, CH2, CH2; CH3; H2C, CH2, C, CH, C<CH2, CH2; HO·H2C; H2C, CH·CH(CH3)2]

Diformiat $C_{32}H_{52}O_4 = C_{30}H_{50}(O\cdot CHO)_2$. *B.* Aus Dihydrobetulin und Ameisensäure (VESTERBERG, *B.* **60**, 1535). — Krystalle. — Liefert bei der Verseifung Dihydrobetulin zurück.

Diacetat $C_{34}H_{56}O_4 = C_{30}H_{50}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Betulindiacetat durch Hydrierung in Gegenwart von Platin in Eisessig (VESTERBERG, *B.* **60**, 1535; RUZICKA, BRÜNGGER, GUSTUS, *Helv.* **15** [1932], 644). — Tafeln. F: 253° (V.), 251—252° (R., B., G.). $[\alpha]_D^{20}$: —6,5° (V.). [GAEDE]

6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. 5.8-Dioxy-1.4-dihydro-naphthalin, 5.8-Dihydro-naphthohydrochinon-(1.4) bzw. 1.4-Dioxo-1.4.5.8.9.10-hexahydro-naphthalin, 5.8.9.10-Tetrahydro-naphthochinon-(1.4), Butadienchinon $C_{10}H_{10}O_2$, Formel I bzw. II.

a) Oxy-Form, 5.8-Dioxy-1.4-dihydro-naphthalin (Formel I). *B.* Beim Behandeln der Oxo-Form mit etwas Bromwasserstoffsäure in Eisessig (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2346, 2362). Durch Verseifung von 5.8-Diacetoxy-1.4-dihydro-naphthalin mit alkoh. Kalilauge (D., A.). — Nadeln (aus Essigester). F: 212°. Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol und Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf in Gegenwart von Eisenchlorid 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthochinon-(1.4) (Syst. Nr. 672). Beim Durchleiten von Wasserdampf durch eine Suspension in wäßr. Eisenchlorid-Lösung entsteht 5.8-Dihydro-naphthochinon-(1.4) (Syst. Nr. 673). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid 5.8-Diacetoxy-1.4-dihydro-naphthalin.

b) Oxo-Form, 5.8.9.10-Tetrahydro-naphthochinon-(1.4) (Formel II) s. Syst. Nr. 673.

I. [Strukturformel: OH, CH_2, CH, CH, CH_2, OH] II. [Strukturformel: HC, CO, CH, CH_2, CH, HC, CO, CH, CH_2, CH] III. [Strukturformel: $CH_3\cdot CO\cdot O$, CH_2, CH, CH, CH_2, $CH_3\cdot CO\cdot O$]

5.8-Diacetoxy-1.4-dihydro-naphthalin $C_{14}H_{14}O_4$, Formel III. *B.* Beim Kochen von 5.8-Dioxy-1.4-dihydro-naphthalin oder von 5.8.9.10-Tetrahydro-naphthochinon-(1.4) mit Acetanhydrid (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2345, 2346, 2362, 2363). — Krystalle (aus Essigester). F: 134—135°. — Beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge entsteht 5.8-Dioxy-1.4-dihydro-naphthalin. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol 5.8-Diacetoxy-tetralin (S. 926).

2. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{14}O_2$.

1. ***4.5-Dioxy-1.3-diallyl-benzol, 3.5-Diallyl-brenzcatechin*** $C_{12}H_{14}O_2 = (CH_2:CH\cdot CH_2)_2C_6H_2(OH)_2$.

5-Methoxy-4-[β-diäthylamino-äthoxy]-1.3-diallyl-benzol $C_{19}H_{29}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-5-methoxy-1.3-diallyl-benzol (E I **6**, 468) beim Erhitzen mit Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin in Natriumäthylat-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 433182; *C.* **1926** II, 2223; *Frdl.* **15**, 1500). — Kp_{12}: 187—189°. Leicht löslich in Säuren.

[Strukturformel: $CH_2\cdot CH:CH_2$, $CH_3\cdot O$, $CH_2\cdot CH:CH_2$, $O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$]

2. ***1.2-Dioxy-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen*** $C_{12}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrierung von Acenaphthenchinon in Gegenwart von kolloidalem Platin in Essigsäure + Salzsäure bis zur Aufnahme von 10 Atomen Wasserstoff bei 3 Atm. Überdruck, neben anderen Produkten (SKITA, *B.* **58**, 2697; vgl. v. BRAUN, BAYER, *B.* **59**, 921). — Öl. Kp_3: 185° (SK.).

[Strukturformel: HO·CH—CH·OH, CH, CH_2, CH_2, CH_2]

Diacetat $C_{16}H_{18}O_4 = C_{12}H_{12}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. F: 115—116° (SKITA, *B.* **58**, 2691, 2697).

3. 9.10-Dioxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthrahydrochinon $C_{14}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthrachinon mit $Na_2S_2O_4$ in heißer alkoholischer Lösung (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2678) oder mit Zinkstaub und Eisessig (SKITA, *B.* **58**, 2688). Durch Hydrierung von Anthrachinon in Gegenwart von kolloidalem Platin in Eisessig + Salzsäure bei 60° unter Zufuhr

[Strukturformel: OH, H_2C, CH_2, CH_2, CH_2, H_2C, CH_2, CH_2, CH_2, OH]

von 10 Atomen Wasserstoff bei 3 Atm. Überdruck, neben etwas 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthranol (SK., *B.* **58**, 2692). Entsteht auch durch katalytische Hydrierung von 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon und 1.2.3.4.5.8-Hexahydro-anthrachinon (SK., *B.* **58**, 2688). — Krystalle (aus Alkohol). F: 234—236° (v. BR., B.), 242° (SK.). Schwer löslich in Äther, Benzol und kaltem Alkohol (v. BR., B.). Sehr schwer löslich in Alkalilaugen (v. BR., B.). — Ist in trocknem Zustand beständig (v. BR., B.; SK.), geht aber in feuchtem Zustand beim Aufbewahren an der Luft (v. BR., B.), beim Erwärmen (v. BR., B.) oder beim Einleiten von Luft in die Aceton- oder Benzol-Lösung (SK.) in 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthrachinon über. Liefert mit Brom unter Kühlung 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthrachinon-dibromid (Syst. Nr. 672) (SK.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rotbraun (SK., *B.* **58**, 2694).

Diacetat $C_{18}H_{22}O_4 = C_{14}H_{16}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthrahydrochinon beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat oder beim Erhitzen mit Acetanhydrid in Pyridin (SKITA, *B.* **58**, 2692). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 224°.

4. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{20}O_2$.

1. ***4.5-Dioxy-1-propyl-3-[β-allyl-propenyl]-benzol, 5-Propyl-3-[β-allyl-propenyl]-brenzcatechin*** $C_{15}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2 \cdot C_2H_5$; HO · [Ring] · $CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$; OH

4-Oxy-5-methoxy-1-propyl-3-[β-allyl-propenyl]-benzol $C_{16}H_{22}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot C_2H_5)(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Methoxy-4-allyloxy-1-propyl-3-propenyl-benzol bei 7-stdg. Kochen unter 13 mm Druck in Wasserstoffatmosphäre (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 98). — Dickes Öl. Kp_{12}: 180°. D_{15}^{15}: 1,009. Löslich in methylalkoholischer, schwer löslich in wäßr. Kalilauge. — Liefert ein sirupöses Phenylurethan.

4.5-Dimethoxy-1-propyl-3-[β-allyl-propenyl]-benzol $C_{17}H_{24}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot C_2H_5)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-5-methoxy-1-propyl-3-[β-allyl-propenyl]-benzol durch mehrtägiges Erhitzen mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Aceton (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 99). — Öl von zwiebelähnlichem Geruch. Kp_{12}: 166—169°.

2. ***9.10-Dioxy-2-methyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, 2-Methyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthrahydrochinon*** $C_{15}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrierung von 2-Methyl-anthrachinon in Gegenwart von kolloidalem Platin in Eisessig + Salzsäure bei 80° und 2—3 Atm. Druck (SKITA, *B.* **58**, 2696; D.R.P. 461232; *Frdl.* **16**, 657). — Nadeln (aus Eisessig). F: 193°. Löslich in Alkohol, Benzol und Aceton sowie in wäßr. Natronlauge. — Liefert beim Einleiten von Luft in die Aceton-Benzol-Lösung 2-Methyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthrachinon.

OH; H_2C, CH_2, CH_2, $CH \cdot CH_3$; H_2C, CH_2, CH_2, CH_2; OH

Diacetat $C_{19}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot C_{14}H_{15}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 143° (SKITA, *B.* **58**, 2696; D.R.P. 461232; *Frdl.* **16**, 657).

5. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{22}O_2$.

1. ***2.3-Dioxy-1-geranyl-benzol, 3-Geranyl-brenzcatechin*** $C_{16}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Brenzcatechin-monogeranyläther beim Kochen von Brenzcatechin-natrium mit Geranylchlorid in Toluol (KAWAI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 57; *C.* **1927** II, 2188). — Gelbe, angenehm riechende Flüssigkeit. $Kp_{0,16}$: 179—180°. D_4^{20}: 1,0566. n_D^{20}: 1,5507. — Wird an der Luft braun. Oxydation durch Purpureokobaltchlorid oder Kupfer(II)-acetat-Ammoniak: K. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine grüne Färbung. Die Lösung in Äther gibt beim Versetzen mit einer geringen Menge Alkalilauge eine braune Färbung. — Übt auf die Haut eine starke Reizwirkung aus.

$CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$; [Ring] · OH; · OH

2. ***2-[2.4-Dioxy-phenyl]-dekahydronaphthalin, 4-Dekalyl-resorcin*** $C_{16}H_{22}O_2$, Formel I auf S. 935 (R = H).

Dimethyläther, 2-[2.4-Dimethoxy-phenyl]-dekalin $C_{18}H_{26}O_2$, Formel I auf S. 935 ($R = CH_3$). Ist ein Gemisch der cis- und trans-Form (GYSIN, *Helv.* **9**, 60). — *B.* Beim Erwärmen von technischem 2-Chlor-dekalin mit Resorcindimethyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (G., *Helv.* **9**, 65). — Dunkel gelborangefarbenes grün fluorescierendes Öl. Kp_{18}: 225—235°.

3. ***2-[2.5-Dioxy-phenyl]-dekahydronaphthalin, 2-Dekalyl-hydrochinon*** $C_{16}H_{22}O_2$, Formel II (R = H).

I. $H_2C<\frac{CH_2-CH-CH_2-CH}{CH_2-CH-CH_2-CH_2}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot R$ (O·R) II. (2,5-Di-O·R-phenyl)dekalin

Dimethyläther, 2-[2.5-Dimethoxy-phenyl]-dekalin $C_{18}H_{26}O_2$, Formel II ($R = CH_3$). Ist ein Gemisch der cis- und trans-Form (GYSIN, *Helv.* **9**, 60). — *B.* Beim Erwärmen von technischem 2-Chlor-dekalin mit Hydrochinondimethyläther und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad (G., *Helv.* **9**, 65). — Gelbe, blaugrün fluorescierende Flüssigkeit. Kp_{16}: 208—225°.

4. ***2.3-Dioxy-1.7.7-trimethyl-2-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, 2.3-Dioxy-2-phenyl-camphan*** $C_{16}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

$H_2C-C(CH_3)-C(C_6H_5)\cdot OH$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C-CH-CH\cdot O\cdot R$

2-Oxy-3-methoxy-2-phenyl-camphan $C_{17}H_{24}O_2$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$). *B.* Aus flüssigem 3-Methoxy-campher und Phenylmagnesiumbromid in Äther (BREDT, AHRENS, *J. pr.* [2] **112**, 294). — Öl. Kp: 143—144°. $D_4^{11,5}$: 1,0894. $n_D^{11,5}$: 1,5449.

6. 1-Methyl-3-allyl-5-[α-oxy-benzyl]-cyclohexanol-(4) (?) $C_{17}H_{24}O_2$ =

$H_2C<\frac{CH(CH_3)\text{———————}CH_2}{CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH(OH)}>CH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$(?). *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-3-allyl-cyclohexanon-(4) mit Benzaldehyd in Natriummethylat-Lösung, neben anderen Produkten (CORNUBERT, LE BIHAN, *Bl.* [4] **41**, 1085). — F: 135°. Ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

7. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{30}O_2$.

1. ***α.α'-Dicyclohexyl-α-phenyl-äthylenglykol, 1.2-Dicyclohexyl-1-phenyl-äthandiol-(1.2)*** $C_{20}H_{30}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_{11}$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Aus Dodekahydro-benzoin und Phenylmagnesiumbromid in Äther (DANILOW, VENUS-DANILOWA, *B.* **62**, 2666; Ж. **61**, 1679). — Krystalle (aus Benzol). F: 163—163,5°. — Wird durch Chromtrioxyd in Essigsäure zu Phenyl-cyclohexyl-keton und Hexahydrobenzoesäure oxydiert.

2. ***Gurjuturboresinol*** $C_{20}H_{30}O_2 = C_{20}H_{28}(OH)_2$. Zur Bezeichnung vgl. TSCHIRCH, WEIL, *Ar.* **241** [1903], 391. — *V.* Findet sich in Rückständen von verschiedenen Gurjunbalsamen (BRIX, *M.* **2** [1881], 516). Zur Darstellung krystallisiert man den Bodensatz von Gurjunbalsam aus Dipterocarpus turbinatus Gärtn. aus Alkohol + Äther um (TSCH., W., *Ar.* **241**, 390). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126—129° (B.; TSCH., W.). Optisch inaktiv (TSCH., W.). Löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Kalilauge (B.). Die alkoh. Lösung reagiert neutral (TSCH., W.).

Als Gurjuturboresinol erwiesen sich auch als „Copaivasäure" und „Metacopaivasäure" bezeichnete Präparate des Handels (BRIX, *M.* **2**, 515; TSCHIRCH, WEIL, *Ar.* **241**, 375, 391, 400).

Diacetat $C_{24}H_{34}O_4 = C_{20}H_{28}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von Gurjuturboresinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BRIX, *M.* **2**, 517). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Erweicht etwas über 60° und schmilzt bei 74—75°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

8. 1-[2.3-Dioxy-phenyl]-pentadecadien-(x.x), Urushiol $C_{21}H_{32}O_2$,

s. nebenstehende Formel. Wurde noch nicht rein erhalten; zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. MAJIMA, *B.* **48** [1915], 60; MA., TAHARA, *B.* **48**, 1606; MA., *B.* **55**, 104. — *V.* Urushiol ist der Hauptbestandteil des Japan-Lacks („Urushi"), des Milchsaftes von Rhus vernicifera DC. (MA., *B.* **42** [1909], 1418) und des China-Lacks (wahrscheinlich auch aus Rhus vernicifera) (MA., *B.* **55**, 207). — Farbloses dickes Öl. $Kp_{0,4-0,6}$: 200—210° (unter teilweiser Polymerisation) (MA., *B.* **42**, 1420). $D_4^{21,5}$: 0,9687; $n_D^{21,5}$: 1,5234 (MA., *B.* **42**, 1420, 1421). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (MA., *B.* **42**, 1420). Gibt mit Alkalilauge und mit Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung (MA., *B.* **42**, 1420).

($C_{15}H_{27}$; ·OH; ·OH)

Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Alkohol oder Äther Tetrahydrourushiol (S. 911) (MAJIMA, *B.* **45** [1912], 2728; MA., NAKAMURA, *B.* **46** [1913], 4082). Gibt bei der Methylierung mit Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung oder mit Dimethylsulfat je nach der Menge des Methylierungsmittels Urushiol-monomethyläther oder -dimethyläther (MA., *B.* **42**, 1421; MA., TAKAYAMA, *B.* **53**, 1910). — Herstellung von polymerisiertem Harz aus Urushiol: MATSUI, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 254 B; *C.* **1929** I, 449. — Urushiol ist ein starkes Hautgift (TOYAMA, zitiert bei MAJIMA, *B.* **55**, 210).

Urushiol-monomethyläther $C_{22}H_{34}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Urushiol und Dimethylsulfat in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (MAJIMA, TAKAYAMA, *B.* **53**, 1910). — Wurde nicht rein erhalten. $Kp_{0,15}$: ca. 176—189°.

$C_{15}H_{27}$; $\cdot OH$ (?); $\cdot O\cdot CH_3$

Urushiol-dimethyläther $C_{23}H_{36}O_2 = C_{15}H_{27}\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Urushiol mit viel überschüssigem Methyljodid oder Dimethylsulfat in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (MAJIMA, *B.* **42** [1909], 1421, 3667). — $Kp_{0,4-0,6}$: 190—195° (MA., *B.* **42**, 1422); $Kp_{1,2}$: 208° (HILL, MATTACOTTI, GRAHAM, *Am. Soc.* **56** [1934], 2737). $D_4^{21,5}$: 0,9419; $n_D^{21,5}$: 1,5140 (MA., *B.* **42**, 1422). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (MA., *B.* **42**, 1422).

Ist viel beständiger als Urushiol; wird durch Alkalilauge selbst beim Kochen nicht verändert; gibt weder mit Alkalilauge noch mit Eisenchlorid eine Farbreaktion (MAJIMA, *B.* **42**, 1422). Bei der Oxydation von mit Palmitinsäure und Natronlauge emulgiertem Urushiol-dimethyläther mit Permanganat wurden isoliert: Ameisensäure, Oxalsäure, Adipinsäure, Korksäure, 2.3-Dimethoxy-benzoesäure und ω-[2.3-Dimethoxy-phenyl]-n-caprylsäure (MA., *B.* **55**, 185). Bei der Ozonspaltung entstanden Formaldehyd, Acetaldehyd, Önanthol, Kohlendioxyd, Ameisensäure, Oxalsäure und Azelainsäure (MA., *B.* **42**, 3665; **55**, 187, 188). Addiert ca. 4 Atome Brom (MA., *B.* **55**, 190). — Ist ein starkes Hautgift (TOYAMA, zitiert bei MAJIMA, *B.* **55**, 211).

Urushiol-methyläther-acetat $C_{24}H_{36}O_3 = C_{15}H_{27}\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Urushiol-monomethyläther mit Acetanhydrid (MAJIMA, *B.* **55**, 181). — Etwas bräunlich gefärbte, dicke Flüssigkeit. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Petroläther. — Liefert beim Ozonisieren in Chloroform unter Eiskühlung und nachfolgenden Zersetzen mit Wasserdampf Önanthol, Önanthsäure, ω-[3-Methoxy-2-acetoxy-phenyl]-caprylaldehyd, ω-[3-Methoxy-2-acetoxy-phenyl]-caprylsäure und andere Produkte (MA., *B.* **55**, 181); bei längerer Einw. von Ozon entsteht auch Azelainsäure (MA., *B.* **55**, 184).

Urushiol-diacetat $C_{25}H_{36}O_4 = C_{15}H_{27}\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Urushiol mit Acetanhydrid (MAJIMA, *B.* **42** [1909], 3673; **55**, 177). — $Kp_{0,2}$: 212—220°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Beim Ozonisieren in Chloroform unter Eiskühlung und nachfolgenden Zersetzen wurden isoliert: Acetaldehyd, Önanthol, Önanthsäure, ω-[2.3-Diacetoxy-phenyl]-caprylaldehyd und ein in Natriumdicarbonat-Lösung lösliches Öl, das bei der Abspaltung von Acetyl und nachfolgenden Oxydation mit Permanganat in Aceton Azelainsäure gibt.

9. Dioxy-Verbindungen $C_{23}H_{36}O_2$.

1. ***1-[2.3-Dioxy-phenyl]-heptadecadien-(x.x), Laccol*** $C_{23}H_{36}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. MAJIMA, *B.* **55**, 194; BERTRAND, BROOKS, *C. r.* **195** [1932], 405; *Bl.* [4] **53** [1933], 432; BE., BACKER, HAACK, *Bl.* [5] **6** [1939], 1670. — *V.* Im Indochina-Lack, einem Harz, das wahrscheinlich von Rhus succedanea L. f. stammt, im Formosa-Lack (aus Semecarpus vernicifera) und im Tsuta-urushi-Lack (aus Rhus ambigua Lav. oder Rhus orientalis Schn.) (MAJIMA, *B.* **55**, 193, 194, 195, 206, 207). — Krystalle. *F*: 23° (BE., BR.). $Kp_{0,05}$: 220° (BE., BR.). D^{22} (flüssig): 0,9963; n_D^{20} (flüssig): 1,5046 (BE., BR.). Löslich in Alkohol, Äther und Petroläther (MA.; BE., BR.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in äther. Lösung Tetrahydrolaccol (S. 912) (MA.). Oxydation durch Pilzfermente: LUTZ, *C. r.* **183**, 96. — Laccol ist ein starkes Hautgift (TOYAMA, zitiert bei MA., *B.* **55**, 212).

$C_{17}H_{31}$; $\cdot OH$; $\cdot OH$

Dimethyläther $C_{25}H_{40}O_2 = C_{17}H_{31}\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Laccol mit Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung in Wasserstoffatmosphäre auf dem Wasserbad (MAJIMA, *B.* **55**, 197). — Öl. $Kp_{0,35}$: 206—208°. D_4^{20}: 0,9295. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in äther. Lösung Tetrahydrolaccoldimethyläther (S. 912). Beim Ozonisieren in Chloroform unter Kühlung bis —10° und nachfolgenden Kochen mit Wasser wurden isoliert: Acetaldehyd, Önanthol, Ameisensäure, Oxalsäure, Nonan-dicarbonsäure-(1.9)(?) und eine Verbindung $C_{15}H_{20}O_6$(?) ($Kp_{0,25-0,27}$: 170—174°).

2. ***1-[3.4-Dioxy-phenyl]-heptadecadien-(x.x), Thitsiol*** $C_{23}H_{36}O_2$, s. nebenstehende Formel. *V.* Im schwarzen Burmalack (auch Thitsi oder Mailack genannt), dem Milchsaft von Melanorrhoea usitata Wall. (MAJIMA, *B.* **55**, 202). — Wurde nicht rein erhalten. Dunkelbraunes, dickes Öl. Löslich in Alkohol und in Petroläther. Verhält sich gegen Eisenchlorid und gegen Alkalilauge ähnlich wie Urushiol. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Äther. Lösung Tetrahydrothitsiol (S. 912). — Ist ein starkes Hautgift (TOYAMA, zitiert bei MA., *B.* **55**, 212).

Thitsiol-dimethyläther $C_{25}H_{40}O_2 = C_{17}H_{31}\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Thitsiol mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge (MAJIMA, *B.* **55**, 203). — Gelbliches, dickes Öl. $Kp_{0,2}$: 204—205°. D: 0,9639. — Zur Ozonspaltung vgl. MA., *B.* **55**, 206. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Äther Tetrahydrothitsiol-dimethyläther.

10. 1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-13-[2.4-dioxy-phenyl]-tridecan $C_{24}H_{38}O_2$, s. nebenstehende Formel.

B. Bei der Reduktion von 1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-13-[2.4-dioxy-phenyl]-tridecanon-(13) (Chaulmoogroylresorcin) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (HINEGARDNER, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1508). — Nadeln (aus Ligroin). F: 68°. Kp_{3-4}: 245° bis 247°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, löslich in Chloroform und Petroläther. Löst sich in 10%iger Natronlauge.

1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-13-[2-oxy-4-methoxy-phenyl]-tridecan $C_{25}H_{40}O_2 = C_5H_7\cdot[CH_2]_{13}\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-13-[2-oxy-4-methoxy-phenyl]-tridecanon-(13) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (HINEGARDNER, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1508). — Schuppen (aus Petroläther). F: 47,5°. $[\alpha]_D^{25}$: +6,2° (Chloroform; c = 1,4).

1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-13-[2.4-dimethoxy-phenyl]-tridecan $C_{26}H_{42}O_2 = C_5H_7\cdot[CH_2]_{13}\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-13-[2.4-dimethoxy-phenyl]-tridecanon-(13) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (HINEGARDNER, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1508). — Öl. Kp_2: 250—252°. D_{25}^{25}: 0,955. n_D^{20}: 1,5414. $[\alpha]_D^{25}$: +9,5° (Chloroform; c = 11).

11. Dioxy-Verbindungen $C_{30}H_{50}O_2$.

1. ***Betulin, Lupendiol,*** Coryliresinol $C_{30}H_{50}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung vgl. SCHULZE, PIEROH, *B.* **55**, 2332; DISCHENDORFER, *M.* **44**, 123; *B.* **55**, 3692; DISCH., GRILLMAYER, *M.* **47**, 241; VESTERBERG, *A.* **428**, 246; *B.* **56**, 845; DISCHENDORFER in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, III. Bd., 1. Hälfte [Wien 1932], S. 717, 718. Zur Konstitution vgl. RUZICKA, Mitarb., *Helv.* **15** [1932], 431, 1496; **17** [1934], 426; RU., BRÜNGGER, GUSTUS, *Helv.* **15**, 634; RU., ISLER, *Helv.* **19** [1936], 509; RU., HOFMANN, SCHELLENBERG, *Helv.* **19**, 1396; RU., BRENNER, *Helv.* **22** [1939], 1523; **23** [1940], 1325; RU., ROSENKRANZ, *Helv.* **23**, 1317; RU., LAMBERTON, *Helv.* **23**, 1338; RU., BRENNER, REY, *Helv.* **24** [1941], 515; **25** [1942], 161; RU., REY, *Helv.* **24**, 529; **25**, 171; JONES, MEAKINS, *Soc.* **1940**, 456; KITASATO, SINKAI, *Acta phytoch.* **11** [1940], 231. — Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt (DISCHENDORFER, *M.* **44**, 132).

V. In der Birkenrinde (LOWITZ, *Crells chemische Annalen* **1** [1788], 312; J. F. JOHN, Chemische Schriften Bd. 5 [1816], S. 77; MASON, *Am. J. Sci.* [1] **20** [1831], 282; HÜNEFELD, *J. pr.* [1] 7 [1836], 53; HESS, *A.* **29** [1839], 135; STÄHELIN, HOFSTETTER, *A.* **51** [1844], 79). In der Rinde der Weißbuche (Carpinus Betulus L.) (ZELLNER, *M.* **46**, 624; BRUNNER, WIEDEMANN, *M.* **63** [1933], 369) und der Hasel (Corylus avellana L.) (FEINBERG, Mitarb., *M.* **44**, 269; BR., WÖHRL, *M.* **64** [1934], 22). — *Darst.* Man kocht die äußere helle Birkenrinde mit Wasser aus, trocknet und extrahiert mit siedendem absolutem Alkohol, fällt den Auszug mit alkoh. Bleizucker-Lösung, filtriert, entbleit das Filtrat mit Ammoniumcarbonat-Lösung, fällt nach dem Abfiltrieren des Bleicarbonats mit Wasser und krystallisiert das Rohprodukt mehrmals aus Alkohol um; Ausbeute 10% (HAUSMANN, *A.* **182** [1876], 368; RUZICKA, VAN VEEN, *H.* **184**, 80). Man kocht Birkenrinde wiederholt mit Chloroform aus, filtriert, engt die Chloroform-Lösung stark ein, kocht die abgeschiedene Krystallmasse mit 5%iger Sodalösung aus und reinigt das Rohbetulin durch Kochen mit Tierkohle in Alkohol (RU., BRÜNGGER, GUSTUS, *Helv.* **15** [1932], 640).

Tafeln (aus Pyridin), Nadeln mit $1 C_2H_5 \cdot OH$ (aus Alkohol) (DISCHENDORFER, *M.* **44**, 130; K. VESTERBERG, R. VESTERBERG, *Ark. Kemi* **9**, Nr. 27, S. 5; *C.* **1926** II, 441). F: 251° bis 252° (SCHULZE, PIEROH, *B.* **55**, 2337; DI., *M.* **44**, 129), 258° (korr.) (HAUSMANN, *A.* **182** [1876], 368); schmilzt nach Sublimation im Hochvakuum bei 261° (korr.) (BRUNNER, WÖHRL, *M.* **64** [1934], 22). Entwickelt bei stärkerem Erhitzen nach Juchten riechende Dämpfe (HAU.). Sehr leicht löslich in Pyridin, schwer in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und Petroläther (SCH., P.). Löslich in 148,5 Tln. kaltem und in 23,4 Tln. siedendem 98%igem Alkohol, in 250,5 Tln. kaltem und in 32,5 Tln. siedendem Äther, in 113 Tln. kaltem und in 20 Tln. siedendem Chloroform, in 417 Tln. kaltem und in 32,5 Tln. siedendem Benzol (HAUSMANN). Bei 15° lösen 100 cm³ Chloroform 1,38 g, 100 cm³ Äther 0,65 g und 100 cm³ 90%iger Alkohol 0,38 g Betulin (WYLEZINSKY, *Nachrichten vom technologischen Institut in St. Petersburg* **1877**, 351). — Ist mit Wasserdampf nur spurenweise flüchtig (HAUSMANN). $[\alpha]_D^{15}$: +20,0° (Pyridin; c = 6) (SCHULZE, PIEROH; R. VESTERBERG, *B.* **65** [1932], 1307); $[\alpha]_D$: +15,7° (Chloroform; c = 1) (TRAUBENBERG, Ж. **44**, 136; *C.* **1912** I, 1815). Gibt mit Heterobetulin (S. 943) Schmelzpunktserniedrigung (DISCHENDORFER, GRILLMAYER, *M.* **47**, 423).

Bei der Dehydrierung mit Selen bei 340—360° wurden isoliert: 1.2.3.4-Tetramethylbenzol, 1.2.7-Trimethyl-naphthalin, 6-Oxy-1.2.5-trimethyl-naphthalin, 1.2.5.6-Tetramethylnaphthalin und ein Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{20}$ vom Schmelzpunkt 324° (RUZICKA, Mitarb., *H.* **184**, 80; *Helv.* **15** [1932], 434, 453, 1496; **17** [1934], 426; vgl. a. RU., Mitarb., *Helv.* **16** [1933], 314; **19** [1936], 1391). Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,39) in Chloroform Allobetulin (S. 939) (DISCHENDORFER, *M.* **44**, 137), beim Kochen mit starker Ameisensäure Allobetulinformiat (SCHULZE, PIEROH, *B.* **55**, 2339; DISCHENDORFER, *M.* **44**, 139). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid Betulindiacetat, beim Lösen in geschmolzenem Phthalsäureanhydrid saures Betulinphthalat (SCH., P., *B.* **55**, 2338). Beim Kochen mit Eisessig und etwas konz. Salzsäure erhält man Allobetulinacetat und harzige Produkte (SCH., P., *B.* **55**, 2334, 2340). Wird von siedender Kalilauge nicht angegriffen (HAUSMANN, *A.* **182** [1876], 371). Einw. von Phosphorpentoxyd bei 140°: PATERNÒ, SPICA, *G.* **7** [1877], 509; *B.* **11** [1878], 153. Einw. von Phosphorpentasulfid: FRANCHIMONT, *B.* **12** [1879], 8. Gibt mit Digitonin keine schwer lösliche Verbindung und wirkt darauf nicht entgiftend (RUZICKA, VAN VEEN, *H.* **184**, 81, 82).

Geringe Mengen Betulin geben mit hochkonzentrierter Bromwasserstoffsäure in Eisessig beim Erwärmen sofort, in der Kälte langsam eine rote Färbung (K. VESTERBERG, R. VESTERBERG, *Ark. Kemi* **9**, 11; *C.* **1926** II, 441). Eine Lösung von Betulin in Chloroform wird auf Zusatz von Schwefelsäure rosa, die Schwefelsäure wird dabei kirschrot und fluorescierend; die Lösung in Trichloressigsäure ist violett und fluoresciert, die Lösung in Acetanhydrid wird beim Kochen mit Acetylchlorid und wenig Zinkchlorid rot (TRAUBENBERG, Ж. **44**, 132; *C.* **1912** I, 1815). Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure entsteht erst eine rosa, dann eine violettrote Färbung (RUZICKA, GOLDBERG, WIRZ, *Helv.* **18** [1935], 67; vgl. TR.). Mikrochemischer Nachweis: TUNMANN, *Apoth.-Ztg.* **26**, 344; *C.* **1911** I, 1656.

Funktionelle Derivate und Substitutionsprodukte des Betulins.

Betulinmonoacetat $C_{32}H_{52}O_3 = C_{30}H_{48}(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Betulindiacetat in Benzol beim Behandeln mit der berechneten Menge 0,1 n-alkoh. Natronlauge (K. VESTERBERG, R. VESTERBERG, *Ark. Kemi* **9**, 13; *C.* **1926** II, 441). — Blätter (aus Alkohol). F: 260° bis 260,5° (K. V., R. V.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol (K. V., R. V.). — Liefert bei 1-stdg. Behandeln mit siedender Ameisensäure Allobetulinmonoacetat (R. V., *B.* **60**, 1535). Geschwindigkeit der Verseifung bei 25°: R. V.

Betulindiacetat $C_{34}H_{54}O_4 = C_{30}H_{48}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Betulin mit Acetanhydrid (DISCHENDORFER, *M.* **44**, 132; SCHULZE, PIEROH, *B.* **55**, 2338; vgl. HAUSMANN, *A.* **182** [1876], 373). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (MACHATSCHKI, *Z. Kr.* **59**, 213; *M.* **44**, 132). F: 214° (D.), 216—217° (SCH., P.), 217° (HAU.), 218—218,5° (K. VESTERBERG, *B.* **56**, 845). Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und Pyridin, ziemlich leicht in Benzol, löslich in heißem Alkohol, Essigsäure, Essigester, Aceton, Äther und Ligroin (D.). $[\alpha]_D^{15}$: +22,0° (Chloroform; c = 5) (SCH., P.); $[\alpha]_D$: +14,3° (Benzol; c = 5) (TRAUBENBERG, Ж. **44**, 136; *C.* **1912** I, 1815). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Eisessig Dihydrobetulindiacetat (S. 933) (R. VESTERBERG, *B.* **60**, 1535; RUZICKA, BRÜNGGER, GUSTUS, *Helv.* **15** [1932], 644). Geschwindigkeit der Verseifung bei 25°: V.

Betulindibenzoat $C_{44}H_{58}O_4 = C_{30}H_{48}(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ s. Syst. Nr. 901.

Betulin-bis-[4-brom-benzoat] $C_{44}H_{56}O_4Br_2 = C_{30}H_{48}(O \cdot CO \cdot C_6H_4Br)_2$ s. Syst. Nr. 938.

Betulin-bis-[3-nitro-benzoat] $C_{44}H_{56}O_8N_2 = C_{30}H_{48}(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ s. Syst. Nr. 938.

Saurer Phthalsäureester des Betulins $C_{46}H_{58}O_8 = C_{30}H_{48}(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ s. Syst. Nr. 972.

Betulindianisat $C_{46}H_{62}O_6 = C_{30}H_{48}(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ s. Syst. Nr. 1069.

Betulindicarbanilat $C_{44}H_{60}O_4N_2 = C_{30}H_{48}(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ s. Syst. Nr. 1625.

Brombetulin $C_{30}H_{49}O_2Br = C_{30}H_{47}Br(OH)_2$. Krystalle. F: 215° (DISCHENDORFER, *B.* **55**, 3692).

Brombetulindiacetat $C_{34}H_{53}O_4Br = C_{30}H_{47}Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt (DISCHENDORFER, *M.* **44**, 134). — *B.* Aus Betulindiacetat beim Behandeln mit Brom in Chloroform (K. VESTERBERG, *B.* **56**, 845; K. VESTERBERG, R. VESTERBERG, *Ark. Kemi* **9**, 16; *C.* **1926** II, 441; D., *B.* **55**, 3692; *M.* **44**, 133). — Nadeln (aus Eisessig, Alkohol, verd. Aceton oder wäßr. Pyridin). F: 193° (D.; V., V.). Leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Anilin, Nitrobenzol, Pyridin, Essigester, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Äther, schwer in Eisessig (D.). $[\alpha]_D^{18}$: +6,2° (Chloroform; p = 1,6) (D., GRILLMAYER, *M.* **47**, 248). — Wird beim Erhitzen mit alkoh. Alkalilauge verseift; bei längerem Erhitzen wird das Brom teilweise abgespalten (D.).

Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution aus Betulin.

Betulinsäure $C_{30}H_{48}O_3$. Die von HAUSMANN (*A.* **182** [1876], 378) und TRAUBENBERG (Ж. **44**, 1203; **49**, 387; *C.* **1913** I, 16; **1923** III, 677) unter diesem Namen beschriebenen, durch Oxydation von Betulin erhaltenen Produkte waren stark verunreinigt oder zu wenig charakterisiert. Reine Betulinsäure (F: 295—297° [korr.]) wurde zuerst von RUZICKA, LAMBERTON, CHRISTIE (*Helv.* **21** [1938], 1712) dargestellt.

Allobetulin $C_{30}H_{50}O_2$. Besitzt vielleicht nebenstehende Konstitution (RUZICKA, BRÜNGGER, GUSTUS, *Helv.* **15** [1932], 637; vgl. a. die im Artikel Betulin zitierte Literatur). — *B.* Beim Kochen einer Lösung von Betulin in Chloroform mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,39) (DISCHENDORFER, *M.* **44**, 137). Beim Kochen von Allobetulinformiat mit 1 n-alkoh. Kalilauge und Benzol (SCHULZE, PIEROH, *B.* **55**, 2340). — Tafeln (aus Alkohol). Triklin pedial (MACHATSCHKI, *Z. Kr.* **59**, 211; *M.* **44**, 137). F: 259° (D.), 260—261° (SCH., P.). Schwer löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton, leicht löslich in Chloroform (SCH., P.). Gibt mit Heterobetulin (S. 943) Schmelzpunktserniedrigung (D., GRILLMAYER, *M.* **47**, 423). $[\alpha]_D^{18}$: +48,2° (Chloroform; c = 4) (SCH., P.). — Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei —4° bis —6° entsteht Oxyallobetulindisäure (S. 940) (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 50). Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 60° Allobetulon (S. 941) (SCHULZE, PIEROH, *B.* **55**, 2343; D., Po., *M.* **51**, 54). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentoxyd in Chloroform erhält man Apoallobetulin (S. 940) (SCH., P.). Gibt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 150—155° Heterobetulindibenzoat (S. 943) (D., GRILLMAYER, *M.* **47**, 422). Mit 4-Brom-benzoylchlorid entsteht bei 160—180° in analoger Reaktion Hetero-betulin-bis-[4-brom-benzoat] (S. 944) (D., G.).

Allobetulinformiat $C_{31}H_{50}O_3 = C_{30}H_{49}O \cdot O \cdot CHO$. *B.* Aus Betulin beim Kochen mit 99%iger Ameisensäure (DISCHENDORFER, *M.* **44**, 139) oder mit 90—95%iger Ameisensäure (SCHULZE, PIEROH, *B.* **55**, 2339). — Nadeln (aus Benzol). F: 311—312° (SCH., P.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und kaltem Benzol, löslich in kaltem Chloroform (SCH., P.). $[\alpha]_D^{18}$: +51,1° (Chloroform; c = 7) (SCH., P.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig Oxyallobetulinformiat (S. 943) (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 48).

Allobetulinacetat $C_{32}H_{52}O_3 = C_{30}H_{49}O \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (DISCHENDORFER, *M.* **44**, 139). — *B.* Beim Kochen von Allobetulin (s. o.) mit Acetanhydrid (D., *M.* **44**, 139; SCHULZE, PIEROH, *B.* **55**, 2340). Beim 1-stdg. Kochen von Betulinmonoacetat mit Ameisensäure (R. VESTERBERG, *B.* **60**, 1535). — Täfelchen (aus Alkohol + Benzol). F: 277—278° (SCH., PIE.), 275—276° (D.). Sehr schwer löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig, leicht in Chloroform (SCH., PIE.). $[\alpha]_D^{18}$: +54,2° (Chloroform; c = 8) (SCH., PIE.). — Liefert beim Kochen mit Chromtrioxyd und Eisessig (SCH., PIE.; D., POLAK, *M.* **51**, 48) oder beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) bei —6° bis 0° (D., Po.) Oxyallobetulinacetat (S. 943). Die Lösung in Chloroform nimmt bei Zimmertemperatur kein Brom auf (D., Po., *M.* **51**, 47 Anm. 19).

Allobetulinbenzoat $C_{37}H_{54}O_3 = C_{30}H_{49}O\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Allobetulin mit Benzoesäureanhydrid auf 170° (SCHULZE, PIEROH, *B.* 55, 2341). — Täfelchen (aus Alkohol + Benzol). F: 275—276°. Schwer löslich in Äther, Alkohol und Aceton, löslich in kaltem Chloroform, leicht löslich in siedendem Eisessig und Benzol. $[\alpha]_D^{15}$: +70,3° (Chloroform; c = 3).

Allobetulin-[4-brom-benzoat] $C_{37}H_{53}O_3Br = C_{30}H_{49}O\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Kochen von Allobetulin mit je 4 Mol 4-Brom-benzoylchlorid und Pyridin in Benzol (DISCHENDORFER, GRILLMAYER, *M.* 47, 245). — Tafeln oder Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 276°. Schwer löslich in Äther, Aceton und Alkohol, leicht in siedendem Benzol und in kaltem Tetrachlorkohlenstoff. $[\alpha]_D^{18}$: +66,2° (Chloroform; p = 2). Gibt mit konz. Schwefelsäure oder mit konz. Schwefelsäure in Chloroform bei längerem Aufbewahren gelbe Färbungen, mit Schwefelsäure in Acetanhydrid eine blaurote Färbung.

Allobetulin-[3-nitro-benzoat] $C_{37}H_{53}O_5N = C_{30}H_{49}O\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Allobetulin mit 2 Mol 3-Nitro-benzoylchlorid in Benzol + Pyridin (DISCHENDORFER, GRILLMAYER, *M.* 47, 246). — Blättchen (aus Eisessig). F: 277—278° (unkorr.). Kaum löslich in Äther, Petroläther und Aceton, schwer in kaltem Eisessig und Benzol, leichter in siedendem Eisessig, sehr leicht in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. $[\alpha]_D^{18}$: +69,2° (Chloroform; p = 2). — Die Lösung in Schwefelsäure wird nach längerem Aufbewahren gelblich; gibt mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid eine dunkel weinrote, in Chloroform nach längerem Aufbewahren eine schwach gelbe Färbung.

Saures Allobetulinsuccinat $C_{34}H_{54}O_5 = C_{30}H_{49}O\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Lösen von Allobetulin in geschmolzenem Bernsteinsäureanhydrid (SCHULZE, PIEROH, *B.* 55, 2343). — Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 265—266°. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig, leicht in Chloroform. $[\alpha]_D^{15}$: +48,0° (Chloroform; c = 4). — $AgC_{34}H_{53}O_5$. Blättchen. Löslich in alkoh. Ammoniak.

Saures Allobetulinphthalat $C_{38}H_{54}O_5 = C_{30}H_{49}O\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von Allobetulin mit Phthalsäureanhydrid (SCHULZE, PIEROH, *B.* 55, 2342). — Nadeln (aus Alkohol). F: 260—261° (unter geringer Zersetzung). $[\alpha]_D^{15}$: +58,2° (Chloroform; c = 5). — Silbersalz. Blättchen. Leicht löslich in alkoh. Ammoniak.

Allobetulinanisat $C_{38}H_{56}O_4 = C_{30}H_{49}O\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Allobetulin mit 2 Mol Anissäurechlorid in Benzol + Pyridin (DISCHENDORFER, GRILLMAYER, *M.* 47, 245). — Krystalle (aus Eisessig). F: 295° (unkorr.). Fast unlöslich in Äther, Aceton, Alkohol und Ligroin, ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol und Eisessig, leicht in Chloroform. $[\alpha]_D^{18,5}$: +77,3° (Chloroform; p = 1,5). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim längeren Aufbewahren gelb; gibt mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid eine tiefrote, in Chloroform nach längerem Aufbewahren eine schwach gelbe Färbung.

Apoallobetulin $C_{30}H_{48}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. RUZICKA, BRÜNGGER, GUSTUS, *Helv.* 15 [1932], 637; vgl. a. die im Artikel Betulin zitierte Literatur. — *B.* Beim Behandeln von Allobetulin (S. 939) in Chloroform mit Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentoxyd (SCHULZE, PIEROH, *B.* 55, 2344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—200°. Schwer löslich in Äther, Alkohol und Aceton, sehr leicht in Benzol und Chloroform sowie in siedendem Eisessig. $[\alpha]_D^{15}$: +74,8° (Chloroform; c = 3). — Beim Versetzen der Lösung in Chloroform mit Brom erfolgt Entfärbung unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

(?)

Oxyallobetulindisäure $C_{30}H_{46}O_6 = C_{28}H_{44}O_2(CO_2H)_2$. Zur Nomenklatur und Konstitution vgl. RUZICKA, BRÜNGGER, GUSTUS, *Helv.* 15 [1932], 639. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Campher bestimmt (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* 51, 51). — *B.* Beim Eintragen von Allobetulin (S. 939) oder von Oxyallobetulin (S. 942) in Gemische von Eisessig und Salpetersäure (D: 1,50—1,52) oder von Allobetulon (S. 941) in Salpetersäure (D: 1,52) bei —4° bis —6° (D., Po., *M.* 51, 50, 56, 58). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 283—284° (Zers.) (D., Po.). Leicht löslich in kaltem Äther, Aceton, Pyridin, Alkohol und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff (D., Po.). Löst sich leicht in Natronlauge und Ammoniak und wird durch Säuren wieder gefällt (D., Po.). $[\alpha]_D^{15}$: +58,0° (Pyridin; p = 1,6) (D., Po.). — Reduziert

bei längerem Erhitzen ammoniakalische Silbernitrat-Lösung (D., Po.). Liefert bei der Destillation im Kohlendioxyd-Strom ein Keton $C_{29}H_{44}O_3$ (s. u.) (D., Po.). Läßt sich weder benzoylieren noch bromieren (D., Po.). — Die Lösung in Chloroform gibt mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure bei längerem Aufbewahren eine gelbliche Färbung (D., Po.).

Oxyallobetulindisäure-dimethylester $C_{32}H_{50}O_6 = C_{28}H_{44}O_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Oxyallobetulindisäure in kaltem Methanol und nachfolgenden Kochen (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 52). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 230—231°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Methanol, Aceton, Benzol, Äther und Chloroform. $[\alpha]_D^{18}$: +48,8° (Pyridin; p = 2).

Oxyallobetulindisäure-diäthylester $C_{34}H_{54}O_6 = C_{28}H_{44}O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethylester (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 52). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 191—193°. $[\alpha]_D^{18}$: +55,0° (Pyridin; p = 2).

Oxyallobetulindisäure-anhydrid $C_{30}H_{44}O_5$. *B.* Beim Kochen von Oxyallobetulindisäure mit überschüssigem Acetanhydrid (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 53). — Blätter (aus Acetanhydrid). F: 290—292° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform sowie in siedendem Alkohol, Aceton und Eisessig. Löst sich langsam in heißer wäßriger Alkalilauge. $[\alpha]_D^{18}$: +86,4° (Pyridin; p = 1). — Liefert beim Kochen mit Essigsäure Oxyallobetulindisäure zurück.

Keton $C_{29}H_{44}O_3$. *B.* Bei der Destillation von Oxyallobetulindisäure (S. 940) in Kohlendioxyd-Strom oberhalb 300° (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 53). — Blätter (aus Alkohol). F: 340—342° (Braunfärbung). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht in siedendem Aceton, Pyridin und Chloroform. $[\alpha]_D^{18}$: +153,3° (Pyridin; p = 0,6). Die Lösung in Acetanhydrid gibt nach Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure beim Aufbewahren eine schwache Rosafärbung. — Das Oxim $C_{29}H_{45}O_3N$ (Nadeln aus Alkohol) schmilzt bei 304—306° (Zers.).

```
H3C    CH3
   \  /
OC--C---CH---CH2---CH2
|       |           |       CH3
|       |           |      /
H2C--CH2--C---CH------C----CH---CH2---CH2
          |   |       |                |     CH3
         CH3  |       |                |    /
             H2C--CH2--C-----CH--------C---CH2    (?)
                       |     |              |
                       |    H2C-------------CH
                       |                    |
                       |                   CH·CH3
                       |                    |
                      CH2---------O--------CH2
```

Allobetulon $C_{30}H_{48}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. RUZICKA, BRÜNGGER, GUSTUS, *Helv.* **15** [1932], 637; vgl. a. die im Artikel Betulin zitierte Literatur. — *B.* Durch Oxydation von Allobetulin (S. 939) mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 60° (SCHULZE, PIEROH, *B.* **55**, 2343; DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 54). — Nadeln (aus Alkohol). F: 230—231° (SCH., PIE.), 239—241° (D., Po.). Schwer löslich in Äther sowie in kaltem Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, leicht in Chloroform und Pyridin (SCH., PIE.; D., Po.). $[\alpha]_D^{15}$: +84,4° (Chloroform; c = 4) (SCH., PIE.); $[\alpha]_D^{18}$: +75,1° (Pyridin; p = 2) (D., Po.).

Gibt bei der Einw. von Salpetersäure je nach den Bedingungen Dinitrooxyallobetulon (S. 942) oder Oxyallobetulindisäure (S. 940) (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 55). Gibt beim Kochen mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure in Eisessig eine Verbindung $C_{30}H_{50}O$ (s. u.) (D., Po.). Liefert mit Brom in Chloroform bei Zimmertemperatur Dibromallobetulon (S. 942) (D., GRILLMAYER, *M.* **47**, 248). Liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 150° Allobetulenol-dibenzoat (S. 943); reagiert analog mit 4-Brom-benzoylchlorid (D., G., *M.* **47**, 247, 422).

Allobetulonoxim $C_{30}H_{49}O_2N = C_{30}H_{48}O{:}N\cdot OH$. *B.* Aus Allobetulon und essigsaurem Hydroxylamin in siedendem Alkohol (SCHULZE, PIEROH, *B.* **55**, 2344). — Blättchen. Schmilzt bei schnellem Erhitzen unter starker Zersetzung bei 285—290°. Unlöslich in Äther, Alkohol, Benzol und kaltem Eisessig, leicht löslich in Chloroform und siedendem Eisessig.

Allobetulon-phenylhydrazon $C_{36}H_{54}ON_2 = C_{30}H_{48}O{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Allobetulon und essigsaurem Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (SCHULZE, PIEROH, *B.* **55**, 2344). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 223° (Zers.).

Verbindung $C_{30}H_{50}O$. *B.* Beim Kochen von Allobetulon (s. o.) mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure in Eisessig (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 55). — Nadeln (aus Alkohol). F: 232—233°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig sowie in kaltem Aceton, Chloroform, Benzol und Pyridin. $[\alpha]_D^{18}$: +45,4° (Pyridin; p = 0,6). — Gibt mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid eine rotviolette, in Chloroform beim Aufbewahren eine gelbe Färbung.

Dibromallobetulon $C_{30}H_{46}O_2Br_2$. Besitzt vielleicht nebenstehende Konstitution (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 47; vgl. a. die im Artikel Betulin zitierte Literatur). — *B.* Aus Allobetulon (S. 941) und Brom in Chloroform bei Zimmertemperatur (D., GRILLMAYER, *M.* **47**, 248). — Kryställchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 220° (unkorr.; Zers.) (D., G.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin und Alkohol (D., G.). $[\alpha]_D^{16,5}$: +34,7° (Chloroform; p = 1,5) (D., G.). — Liefert bei Einw. eines Gemisches von Salpetersäure (D: 1,52) und Eisessig bei —4° bis —6° Dibromoxyallobetulon (s. u.) (D., P.). Gibt mit essigsaurem Hydroxylamin in siedendem Alkohol ein Dioxim $C_{30}H_{48}O_2N_2$ (s. u.) (D., P.). Beim Kochen mit o-Phenylendiamin und etwas wasserfreiem Natriumcarbonat in Alkohol entsteht ein Phenazinderivat $C_{36}H_{50}ON_2$ (s. u.) (D., P.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid eine schwache rosa bis dunkelbraune Färbung, in Chloroform eine blaßgelbe bis rotbraune Färbung (D., G.).

```
H3C     CH3
   \   /
OC——C——CH——CH2——CH2
|        |        |    CH3
Br2C—CH2—C———CH———C<
         |    |        CH—CH2——CH2
        CH3   |        |        |    CH3
            H2C—CH2———C———CH———C<          (?)
                      |   |        CH2
                      |   CH2——————CH
                      |            |
                      |            CH·CH3
                      |            |
                      CH2————O————CH2
```

Dioxim aus Dibromallobetulon $C_{30}H_{48}O_2N_2$ = $\begin{matrix}HO\cdot N:C\\ HO\cdot N:C\end{matrix}\!\!>\!C_{28}H_{46}O$. *B.* Aus Dibromallobetulon (s. o.) und essigsaurem Hydroxylamin in siedendem Alkohol (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 56). — Krystalle (aus Alkohol). F: 194—196° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Aceton sowie in kaltem Benzol, Pyridin und Chloroform. $[\alpha]_D^{19}$: +77,7° (Pyridin; p = 1,3). — Die Lösung in Eisessig gibt mit Natriumnitrit-Lösung bei Zimmertemperatur ein Furoxanderivat $C_{30}H_{46}O_3N_2$ (s. u.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid eine rote, in Chloroform beim Aufbewahren eine gelbe Färbung.

Furoxanderivat $C_{30}H_{46}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer Lösung des Dioxims $C_{30}H_{48}O_2N_2$ (s. o.) in Eisessig mit Natriumnitrit-Lösung bei Zimmertemperatur (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 57). — Nadeln (aus Alkohol und verd. Aceton). F: 258—261° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Benzol, Eisessig und Chloroform und in heißem Alkohol.

```
N=C
|  |\
O  | >C28H46O
|  |/
O:N=C
```

Phenazinderivat aus Dibromallobetulon $C_{36}H_{50}ON_2$ = $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N:C\\ N:C\end{matrix}\!>\!C_{28}H_{46}O$. *B.* Beim Kochen von Dibromallobetulon (s. o.) mit o-Phenylendiamin und etwas wasserfreiem Natriumcarbonat in Alkohol (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 57). — Hellbraune Nadeln (aus verd. Aceton). F: 269—273° (Zers.). Löslich in heißem Ligroin und in kaltem Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig, Pyridin und Chloroform.

Dibromoxyallobetulon $C_{30}H_{44}O_3Br_2$. *B.* Bei der Oxydation von Dibromallobetulon (s. o.) mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei —4° bis —6° (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 58). — Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich von 258° an dunkel, schmilzt unter starker Zersetzung bei 300—310°. Schwer löslich in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig, Äther und Pyridin, leicht in heißem Benzol. Löst sich nicht in Alkalilaugen.

Dinitrooxyallobetulon $C_{30}H_{44}O_7N_2$. *B.* Beim Versetzen von 1 g Allobetulon (S. 941) mit einer Mischung von 35 cm³ Salpetersäure (D: 1,50) und 5 cm³ Wasser bei Zimmertemperatur und nachfolgenden Erhitzen auf dem Wasserbad (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 45, 55). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 223—224° (Zers.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Ligroin, Alkohol, Benzol, Pyridin und Xylol, leicht in heißem Aceton, Eisessig und Chloroform. Unlöslich in Alkalilaugen. — Die Lösung in Chloroform gibt mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure beim Aufbewahren eine gelbe Färbung.

Oxyallobetulin $C_{30}H_{48}O_3$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Oxyallobetulinformiat (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* **51**, 50) oder von Oxyallobetulinacetat (SCHULZE, PIEROH, *B.* **55**, 2336, 2346; D., Po.) in Benzol mit 1n-alkoh. Kalilauge. — Nadeln (aus Benzol). F: ca. 360° (Zers.) (D., Po.). Sublimiert bei raschem Erhitzen fast unzersetzt (D., Po.; SCH., PIE.). Unlöslich in Äther und Aceton, sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in siedendem Benzol und Chloroform (SCH., PIE.; D., Po.). $[\alpha]_D^{19}$: +48,3° (Pyridin; p = 0,9) (D., Po.). — Liefert beim Eintragen in Eisessig + Salpetersäure (D: 1,50) bei —6° bis —4° Oxyallobetulindisäure (S. 940) (D., Po.).

Oxyallobetulinformiat $C_{31}H_{48}O_4 = C_{30}H_{47}O_2 \cdot O \cdot CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Allobetulinformiat (S. 939) mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (DISCHENDORFER, POLAK, *M.* 51, 48). — Nadeln (aus Eisessig). F: 347—348° (unter Braunfärbung). Unlöslich in Aceton, Äther und Alkohol, schwer löslich in siedendem Eisessig, leicht in heißem Chloroform und Pyridin sowie in kaltem Benzol. $[\alpha]_D^{18}$: +57,9° (Chloroform; p = 0,4). — Die Lösung in Chloroform gibt mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure beim Aufbewahren eine intensive Gelbfärbung.

Oxyallobetulinacetat $C_{32}H_{50}O_4 = C_{30}H_{47}O_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Allobetulinacetat (S. 939) mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (SCHULZE, PIEROH, *B.* 55, 2345; DISCHENDORFER, POLAK, *M.* 51, 49) oder mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) bei —6° bis 0° (D., Po.). — Nadeln (aus heißem Benzol). Färbt sich von 335° ab allmählich braun ohne zu schmelzen (D., Po.); sublimiert bei starkem Erhitzen fast unzersetzt in feinen Nadeln (SCH., PIE.). Unlöslich in Äther, Alkohol und Aceton, leicht löslich in kaltem Chloroform sowie in siedendem Benzol und Eisessig (SCH., PIE.; D., Po.). $[\alpha]_D^{15}$: +54,3° (Chloroform; c = 4) (SCH., PIE.), +63,2° (Chloroform; p = 0,5) (D., Po.). — Die Lösung in Chloroform gibt mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure beim Aufbewahren eine gelbe Färbung (D., Po.).

Allobetulenoldibenzoat, Heterobetulenoldibenzoat $C_{44}H_{56}O_4 = C_{30}H_{46}(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Allobetulon (S. 941) mit Benzoylchlorid auf 150° (DISCHENDORFER, GRILLMAYER, *M.* 47, 247, 422). — Blättchen (aus Eisessig). F: 228—230° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Eisessig, sehr schwer in siedendem Alkohol. $[\alpha]_D^{16,5}$: +33,2° (Chloroform; p = 1,6). — Liefert bei der Verseifung amorphe Produkte. Gibt mit konz. Schwefelsäure oder mit konz. Schwefelsäure in Chloroform gelbe Färbungen, mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid eine rötlichgelbe Färbung.

Allobetulenol-bis-[4-brom-benzoat], Heterobetulenol-bis-[4-brom-benzoat] $C_{44}H_{54}O_4Br_2 = C_{30}H_{46}(O \cdot CO \cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Allobetulon (S. 941) mit 4-Brom-benzoylchlorid auf 150° (DISCHENDORFER, GRILLMAYER, *M.* 47, 247, 422). — Nadeln (aus Eisessig). F: 225°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol. $[\alpha]_D^{19}$: +37,2° (Chloroform; p = 1,4).

Heterobetulin $C_{30}H_{50}O_2 = C_{30}H_{48}(OH)_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Heterobetulin-dibenzoat (s. u.) in wenig Benzol mit alkoh. Kalilauge (DISCHENDORFER, GRILLMAYER, *M.* 47, 423). — Tafeln (aus Benzol und Alkohol). F: 267—268°. Schwer löslich in siedendem Aceton, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig. $[\alpha]_D^{20}$: +11,6° (Pyridin; p = 2). Gibt mit Betulin und mit Allobetulin Schmelzpunktserniedrigung. — Löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe; gibt mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid eine rotbraune, in Chloroform eine orangegelbe Färbung.

Heterobetulinmonoformiat $C_{31}H_{50}O_3 = C_{30}H_{48}(OH) \cdot O \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von Heterobetulin mit ca. 95%iger Ameisensäure (DISCHENDORFER, GRILLMAYER, *M.* 47, 425). — Stäbchen oder Blättchen (aus Eisessig). F: 284—285° (Zers.). Leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig, schwer in heißem Alkohol, sehr schwer in Aceton und Petroläther. $[\alpha]_D^{18}$: +44,5° (Chloroform; p = 2). — Liefert bei der Verseifung eine gut krystallisierende Verbindung, die bei ca. 245—255° schmilzt. — Löst sich in Schwefelsäure mit goldgelber Farbe; gibt mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid eine schmutzigbraune, in Chloroform eine gelbrote Färbung.

Heterobetulindiacetat $C_{34}H_{54}O_4 = C_{30}H_{48}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Heterobetulin mit Acetanhydrid (DISCHENDORFER, GRILLMAYER, *M.* 47, 424). — Blättchen (aus Alkohol). F: 248—249°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +28,3° (Chloroform; p = 1,1). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; gibt mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid eine tiefviolettrote, in Chloroform eine orangerote Färbung.

Heterobetulindibenzoat $C_{44}H_{58}O_4 = C_{30}H_{48}(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Heterobetulin, Benzoylchlorid und Pyridin in siedendem Benzol (DISCHENDORFER, GRILLMAYER, *M.* 47, 424). Beim Erhitzen von Allobetulin (S. 939) mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 150° bis 155° (D., G., *M.* 47, 422). — Lösungsmittelhaltige(?) Nadeln (aus Eisessig). Die bei 130° bis 140° getrocknete Substanz schmilzt bei 230°. Leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig, schwer löslich in heißem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +35,5° (Chloroform; p = 2). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; gibt mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid eine braunrote, in Chloroform eine rötlichgelbe Färbung.

Heterobetulin-bis-[4-brom-benzoat] $C_{44}H_{56}O_4Br_2 = C_{30}H_{48}(O\cdot CO\cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Allobetulin (S. 939) mit überschüssigem 4-Brom-benzoylchlorid auf 160° bis 180° (DISCHENDORFER, GRILLMAYER, *M.* **47**, 423). — Nadeln (aus Eisessig). Zeigt bei 200° schwaches Sintern; F: 253°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, heißem Aceton und heißem Eisessig. Unlöslich in konz. Schwefelsäure. $[\alpha]_D^{18}$: +40,2° (Chloroform; p = 2). Gibt mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid eine ockergelbe Färbung.

2. ***Brein*** $C_{30}H_{50}O_2 = C_{30}H_{48}(OH)_2$ (H 974). Zur Konstitution vgl. MLADENOVIČ, HOFFMANN, *M.* **73** [1940], 200, 219; MORICE, SIMPSON, *Soc.* **1942**, 198. — *V.* Im echten Manila-Elemi, dem Harzsaft aus Stammwunden von Canarium luzonicum Gray (VESTERBERG, *B.* **39** [1906], 2467; ROLLETT, *M.* **53/54**, 231, 233; vgl. BAUP, *J.* **1851**, 528; TSCHIRCH, CREMER, *Ar.* **240** [1902], 313, 314). — Plättchen (aus Eisessig). F: 218—219° (R.). In den gewöhnlichen Lösungsmitteln bereits in der Kälte löslich (R.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig auf dem Wasserbad ein Diketon $C_{30}H_{46}O_2$ (Syst. Nr. 674) (R.; vgl. Mo., S.). Wird durch Permanganat in Aceton-Lösung nicht verändert (R.). Beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid auf 150° entsteht Brein-dibenzoat (Syst. Nr. 901) (R.).

Brein-diacetat $C_{34}H_{54}O_4 = C_{30}H_{48}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 974). Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 195° (ROLLETT, *M.* **53/54**, 234). [AMMERLAHN]

7. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_2$.

1. ***1.2-Dioxy-naphthalin, β-Naphthohydrochinon, Hydro-β-naphthochinon*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 975; E I 468). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Naphthochinon-(1.2)-diazid-(1) mit 48%iger Schwefelsäure (BAMBERGER, BAUM, SCHLEIN, *J. pr.* [2] **105**, 273). Durch Einw. von 1 Atom Sauerstoff auf 2-Oxy-tetralon-(1) oder dessen Acetat in wäßrig-methylalkoholischer Alkalilauge (STRAUS, BERNOULLY, MAUTNER, *A.* **444**, 168, 193). Über Bildung bei der Einw. von untergäriger Hefe auf β-Naphthochinon vgl. LÜERS, MENGELE, *Bio. Z.* **179**, 244. — Darstellung durch Reduktion von β-Naphthochinon mit hydroschwefliger Säure: BÖESEKEN, *R.* **41**, 780. — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff oder Ligroin), F: 103—104° (ST., BE., M., *A.* **444**, 186), 102,5° (BA., BAUM, SCH.). Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser), F: 58—60°; wird im Vakuum über Schwefelsäure oder Calciumchlorid wasserfrei und schmilzt dann bei 102,5—103° (ST., BE., M.). Lichtabsorption in Ammoniummolybdat-Lösung: FERNANDES, *G.* **56**, 419. 1.2-Dioxy-naphthalin erhöht das elektrische Leitvermögen von wäßr. Borsäure-Lösung; Betrag der Erhöhung bei 25°: BÖESEKEN, *R.* **41**, 781; *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 190; *C.* **1926** I, 26.

OH, OH (Formel)

1.2-Dioxy-naphthalin oxydiert sich sehr leicht an der Luft (BÖESEKEN, *R.* **41**, 780). Bei der Einw. von Sauerstoff auf Lösungen in wäßrig-methylalkoholischer Alkalilauge erhält man je nach der Menge des angewandten Sauerstoffs 3.4.3'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1'), 3'.4'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1')-chinon-(3.4) oder 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (STRAUS, BERNOULLY, MAUTNER, *A.* **444**, 187, 188, 189). Mechanismus der Oxydation zu β-Naphthochinon durch Bleidioxyd in Benzol: INGOLD, *Soc.* **123**, 2086, 2087, 2088. Bei mehrtägigem Erwärmen von 1.2-Dioxy-naphthalin mit wäßr. $NaHSO_3$-Lösung in Gegenwart von Zinn(II)-chlorid auf dem Wasserbad erhält man das Natriumsalz der 1.2-Dioxy-1.2-dihydro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. Nr. 750); bei mehrtägigem Kochen mit wäßr. Ammoniumsulfit-Lösung bilden sich 1-Amino-naphthol-(2) und das Ammoniumsalz der 2-Oxy-1-amino-1.2-dihydro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (FUCHS, PIRAK, *B.* **59**, 2460). 1.2-Dioxy-naphthalin reduziert 3'.4'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1')-chinon-(3.4) in alkal. Lösung zu 3.4.3'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1') (STRAUS, BERNOUILLI, MAUTNER, *A.* **444**, 192). Liefert beim Behandeln mit wasserfreier Blausäure und Chlorwasserstoff in Gegenwart von Zinkchlorid in Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser 3.4-Dioxy-naphthaldehyd-(1) (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 178, 179).

1.2-Dioxy-naphthalin reizt die Augen stark (BAMBERGER, BAUM, SCHLEIN, *J. pr.* [2] **105**, 273). — Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, die an der Luft allmählich in Braun übergeht (B., B., SCH.). Farbreaktionen mit Natriumkobalt(III)-nitrit: MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 716.

Verbindung mit Uran(VI)-oxyd und Pyridin $C_{10}H_8O_2 + UO_3 + C_5H_5N + H_2O$. Ziegelrot (FERNANDES, *G.* **56**, 421).

2-Oxy-1-methoxy-naphthalin, Naphthohydrochinon-(1.2)-methyläther-(1) $C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_6(OH)^2(O\cdot CH_3)^1$ (H 975). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-diazid-(1) mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (BAMBERGER, WILDI, *J. pr.* [2] **105**, 278, 280). — Blättchen oder Prismen (aus Ligroin). F: 90,5—91°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in kaltem Wasser und in kaltem Ligroin, sehr leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform. — Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine hellgelbe Fällung, in Alkohol eine grüne, über Grüngelb in Gelb übergehende Färbung. Die wäßr. Lösung gibt mit wenig Chlorkalk eine intensiv gelbe Färbung.

1.2-Diacetoxy-naphthalin, β-Naphthohydrochinon-diacetat $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 957). F: 108° (BAMBERGER, WILDI, *J. pr.* [2] **105**, 275).

3-Chlor-5-brom-1.2-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2ClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.3-Dichlor-5-brom-3.4-dihydro-naphthochinon-(1.2) mit Zinn(II)-chlorid in Eisessig (FRIES, KÖHLER, *B.* **57**, 507). — Nadeln (aus Eisessig). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig und Benzol, schwer in Benzin. — Wird in Eisessig-Lösung durch Salpetersäure (D: 1,4) zu 3-Chlor-5-brom-naphthochinon-(1.2) oxydiert.

Diacetat $C_{14}H_{10}O_4ClBr = C_{10}H_4ClBr(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Krystalle. F: 147° (FRIES, KÖHLER, *B.* **57**, 507).

3.6-Dibrom-1.2-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der von CLAUS, JÄCK (*J. pr.* [2] **57** [1898], 13; H 976) als 4.6-Dibrom-1.2-dioxy-naphthalin beschriebenen Verbindung zu (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **101**, 61).

2-Oxy-1-mercapto-naphthalin, 1-Mercapto-naphthol-(2) $C_{10}H_8OS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von in wenig Alkohol gelöstem 1-Rhodan-naphthol-(2) mit Zink und verd. Salzsäure (KAUFMANN, LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 147; *C.* **1923** III, 613). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°.

2-Methoxy-1-mercapto-naphthalin, 1-Mercapto-naphthol-(2)-methyläther $C_{11}H_{10}OS = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SH$. *B.* Beim 4-stdg. Kochen von 1-Rhodan-naphthol-(2)-methyläther mit Zink und alkoh. Salzsäure unter Rückfluß (KAUFMANN, LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33** [1923], 145, 148). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98°.

1-[2-Nitro-phenylmercapto]-naphthol-(2), [2-Nitro-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{11}O_3NS = HO\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (E I 469). *B.* Neben 4-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1) beim Erwärmen von Natrium-β-naphtholat mit 4-Chlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2-nitro-phenylester] in Alkohol (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1725, 1728).

1-[4-Chlor-2-nitro-phenylmercapto]-naphthol-(2), [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{10}O_3NClS = HO\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_6H_3Cl^4(NO_2)^2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von p-Toluolsulfonyl-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-disulfid mit 2 Mol Natrium-β-naphtholat in Alkohol (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1387). — Im Original sind keine Eigenschaften angegeben.

1-p-Tolylmercapto-naphthol-(2), p-Tolyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{17}H_{14}OS = HO\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Natrium-β-naphtholat mit p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolylester in Alkohol (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1728). — F: 84°. — Kuppelt nicht mit Diazoverbindungen.

I.　　II.　　III.　　IV.

1-β-Naphthylmercapto-naphthol-(2), [Naphthyl-(2)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid, 2-Oxy-[1.2'-dinaphthylsulfid] $C_{20}H_{14}OS$, Formel I. *B.* Durch Erwärmen von Natrium-β-naphtholat mit β-Naphthalinthiosulfonsäure-S-β-naphthylester in Alkohol (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1728). — F: 92° (B., SM.). — Liefert mit Brom in Eisessig, zuletzt bei 50° [1-Brom-naphthyl-(2)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid (COHEN, SMILES, *Soc.* **1929**, 212). Kuppelt nicht mit Diazoverbindungen (B., SM.).

1-[1-Brom-naphthyl-(2)-mercapto]-naphthol-(2), [1-Brom-naphthyl-(2)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid, 1'-Brom-2-oxy-[1.2'-dinaphthylsulfid] $C_{20}H_{13}OBrS$, Formel II. *B.* Durch Einw. von Brom auf 1-β-Naphthylmercapto-naphthol-(2) in Eisessig, zuletzt bei 50°

(COHEN, SMILES, *Soc.* **1929**, 212). Entsteht auch beim Schmelzen von 1-Brom-naphthalin-sulfinsäure-(2) mit β-Naphthol (C., SM.). — Blättchen (aus Eisessig). F: 154°; gelegentlich wurden auch Präparate erhalten, die bei 135—136° schmolzen, wieder erstarrten und bei 154° erneut schmolzen. Die Lösung in warmer Schwefelsäure ist grün. — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Kupferacetat unter 1 mm Druck auf 160—170° Isonaphthoxthin (Formel III auf S. 945). — Natriumsalz. Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid, 2.2'-Dioxy-[1.1'-dinaphthylsulfid], „beständiges" β-Naphtholsulfid $C_{20}H_{14}O_2S$, Formel IV auf S. 945 (H 976; E I 470). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von 2 Mol Natrium-β-naphtholat auf je 1 Mol p-Toluolsulfonyl-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-disulfid, Di-p-toluolsulfonyl-sulfid oder Di-p-toluolsulfonyl-trisulfid in siedendem Alkohol (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1385, 1387, 1388). — Bildet mit etwas mehr als 2 Mol 20%iger Kalilauge ein Monokaliumsalz (LESSER, GAD, *B.* **56**, 2557).

Dehydro-bis-oxynaphthyl-sulfid, Dehydro-β-naphtholsulfid $C_{20}H_{12}O_2S$ (H 976; E I 471) s. Syst. Nr. 2751.

Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfon, 2.2'-Dioxy-1.1'-dinaphthylsulfon $C_{20}H_{14}O_4S = (HO\cdot C_{10}H_6)_2SO_2$ (E I 472).

Verbindung $C_{20}H_{12}O_4S$, Dehydro-β-naphtholsulfon (E I 472). Besitzt die nebenstehende Konstitution (s. Syst. Nr. 2751) (WARREN, SMILES, *Soc.* **1930**, 1328).

Verbindung $C_{20}H_{14}O_4S$, Iso-β-naphtholsulfon (E I 472). Ist als 2-Oxy-[1.2'-dinaphthyläther]-sulfinsäure-(1') (Syst. Nr. 1513) erkannt worden (WARREN, SMILES, *Soc.* **1930**, 1329).

E I 472, Textzeile 12—13 v. u. statt „β-Naphthochinon-mono-phenylhydrazon" lies „β-Naphthochinon-mono-[4-nitro-phenylhydrazon]".

[2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-mercapto-naphthyl-(2)]-äther, 2-Oxy-1'-mercapto-[1.2'-dinaphthyläther], Iso-β-naphtholsulfid $C_{20}H_{14}O_2S$, s. nebenstehende Formel (H 978; E I 469). Zur Bildung durch Reduktion von Dehydro-bis-oxynaphthyl-sulfid mit Zinkstaub und Eisessig nach NOLAN, SMILES (*Soc.* **101** [1912], 1423) vgl. LESSER, GAD, *B.* **56**, 968. — F: 158—159° (korr.) (L., G.). — Gibt bei der Oxydation mit äther. Jodlösung in Gegenwart von Natriumdicarbonat-Lösung 2.2'-Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)-oxy]-[1.1'-dinaphthyldisulfid] (L., G.). Liefert mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung das S-Monobenzoat (L., G.).

1-[1-Brom-naphthyl-(2)-mercapto]-naphthol-(2)-acetat, 1'-Brom-2-acetoxy-[1.2'-dinaphthylsulfid] $C_{22}H_{15}O_2BrS = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_{10}H_6Br$. *B.* Aus 1-[1-Brom-naphthyl-(2)-mercapto]-naphthol-(2) und Acetanhydrid (COHEN, SMILES, *Soc.* **1929**, 212). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 116—117°.

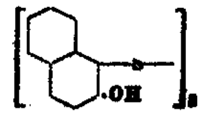
[2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-[1-acetylmercapto-naphthyl-(2)]-äther, Diacetat des Iso-β-naphtholsulfids $C_{24}H_{18}O_4S = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 473).

E I 474, Zeile 4 v. o. statt „Isonaphthoxthin" lies „x.x-Dibrom-isonaphthoxthin und x-Brom-isonaphthoxthin (?)".

1-Rhodan-naphthol-(2), [2-Oxy-naphthyl-(1)]-rhodanid $C_{11}H_7ONS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthol durch Einw. von Rhodan in Äthylenchlorid (KAUFMANN, LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 147; *C.* **1923** III, 613). Man setzt Bleirhodanid mit Sulfurylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff um, filtriert und gibt zu dem Filtrat eine kalte gesättigte Lösung von β-Naphthol in Tetrachlorkohlenstoff (I. G. Farbenind., D. R. P. 439604; *Frdl.* **15**, 278). — Krystalle. F: 68° bis 70° (K., L.), 66—69° (I. G. Farbenind.). — Gibt bei der Reduktion mit Zink und verd. Salzsäure 1-Mercapto-naphthol-(2) (K., L.).

2-Methoxy-1-rhodan-naphthalin, 1-Rhodan-naphthol-(2)-methyläther $C_{12}H_9ONS = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus β-Naphthol-methyläther und Rhodan in Äther (KAUFMANN, LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 148; *C.* **1923** III, 612). — Krystalle. F: 134°. — Gibt beim Kochen mit Zink und Salzsäure unter Rückfluß 1-Mercapto-naphthol-(2)-methyläther.

Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-disulfid, 2.2'-Dioxy-[1.1'-dinaphthyl-disulfid], 2.2'-Naphthol-1.1'-disulfid $C_{20}H_{14}O_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Mercapto-naphthol-(2) beim Stehenlassen mit 3%igem Wasserstoffperoxyd in Alkohol (KAUFMANN, LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 148; *C.* **1923** III, 613). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.



2.2'-Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)-oxy]-[1.1'-dinaphthyldisulfid], Di-[iso-β-naphtholsulfid] $C_{40}H_{26}O_4S_2$, s. nebenstehende Formel (E I 474). *B.* Durch Oxydation von 2-Oxy-1'-mercapto-[1.2-dinaphthyläther] mit der berechneten Menge äther. Jodlösung bei Gegenwart von wäßr. Natriumdicarbonat-Lösung (LESSER, GAD, *B.* **56**, 968). — Hellgelbe Tafeln (aus Benzin); Krystalle mit 1 $CHCl_3$ (aus Chloroform). F: 141—142° (korr.) (Zers.). — Oxydiert sich sehr leicht, z. B. beim Verdunsten der äther. Lösung, zu Dehydro-β-naphtholsulfid (Syst. Nr. 2751).

Bis-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid, 6.6'-Dibrom-2.2'-dioxy-[1.1'-dinaphthylsulfid] $C_{20}H_{12}O_2Br_2S$, Formel I. *B.* Aus 6-Brom-naphthol-(2) durch Behandeln mit Schwefeldichlorid in Schwefelkohlenstoff, zuerst in der Kälte, zum Schluß unter Erhitzen (LESSER, GAD, *B.* **56**, 971). Aus 6.6'-Dibrom-2-oxy-1'-mercapto-[1.2'-dinaphthyläther] durch Erwärmen mit wäßr. Natronlauge (L., G., *B.* **56**, 972). — Nadeln (aus o-Dichlorbenzol). F: 245—246° (korr.) (L., G.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, leicht in o-Dichlorbenzol und Nitrobenzol (L., G.). Löslich in wäßr. Natronlauge mit bräunlicher Farbe (L., G.). — Zersetzt sich beim Kochen in Nitrobenzol-Lösung (L., G.). Liefert bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung die Verbindung der Formel II (L., G., *B.* **56**, 971; vgl. dazu WARREN, SMILES, *Soc.* **1930**, 958; STEVENSON, SM., *Soc.* **1930**, 1740). — Natriumsalz. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser (L., G., *B.* **56**, 971). — $KC_{20}H_{11}O_2Br_2S$. Nicht ganz rein erhalten (L., G., *B.* **56**, 2557).

I. II. III.

[6-Brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-[6-brom-1-mercapto-naphthyl-(2)]-äther, 6.6'-Dibrom-2-oxy-1'-mercapto-[1.2'-dinaphthyläther] $C_{20}H_{12}O_2Br_2S$, Formel III. Zur Konstitution vgl. WARREN, SMILES, *Soc.* **1930**, 956. — *B.* Aus der Verbindung der Formel II (Syst. Nr. 2751) in Benzol durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure (D: 1,12) (LESSER, GAD, *B.* **56**, 972). — Gelbliche Täfelchen (aus Benzol). F: 156—157° (korr.); leicht löslich in Äther und heißem Benzol, löslich in wäßr. Natronlauge mit gelber Farbe (L., G.). — Geht beim Erwärmen in alkal. Lösung in Bis-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid über (L., G.).

4-Chlor-1-oxy-2-mercapto-naphthalin, 4-Chlor-2-mercapto-naphthol-(1) $C_{10}H_7OClS$, Formel IV. *B.* Durch Reduktion von Bis-[4-chlor-1-oxy-naphthyl-(2)]-disulfid mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2392). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Löst sich in wäßr. Natronlauge mit gelber Farbe; die Lösung scheidet bei Berührung mit Luft einen blauen unlöslichen Niederschlag aus. — Reagiert in Chloroform mit Schwefeldichlorid unter Bildung von Bis-[4-chlor-1-oxy-naphthyl-(2)]-trisulfid. In Toluol gelöstes 4-Chlor-1-oxy-2-mercapto-naphthalin gibt beim Schütteln mit Phosgen und wäßr. Natronlauge in Leuchtgasatmosphäre das entsprechende Carbonat (Formel V; Syst. Nr. 2745).

IV. V. VI.

[2-Oxy-naphthyl-(1)]-[4-chlor-1-oxy-naphthyl-(2)]-sulfid, 4'-Chlor-2.1'-dioxy-[1.2'-dinaphthylsulfid] $C_{20}H_{13}O_2ClS$, Formel VI. *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von Schwefeldichlorid auf 4-Chlor-naphthol-(1) und β-Naphthol in Chloroform, zuletzt bei Siedetemperatur (LESSER, GAD, *B.* **58**, 2558). Durch Einw. von β-Naphthol auf [4-Chlor-1-oxy-naphthyl-(2)]-schwefelbromid (CHILD, SMILES, *Soc.* **1926**, 957). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 167—168° (korr.; Zers.) (L., G.). — Verhalten gegen Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure: L., G.; vgl. a. CH., SM.

4-Chlor-2-acetylmercapto-naphthol-(1)-acetat $C_{14}H_{11}O_3ClS = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_5Cl\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. F: 86° (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2392). — Wird von siedender wäßriger Natronlauge langsam angegriffen.

Bis-[4-chlor-1-oxy-naphthyl-(2)]-disulfid, 4.4'-Dichlor-1.1'-dioxy-[2.2'-dinaphthyldisulfid] $C_{20}H_{12}O_2Cl_2S_2$ = $(HO\cdot C_{10}H_5Cl\cdot S-)_2$. *B.* Aus α-Naphthol und Dischwefeldichlorid in Chloroform bei 0° (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2392). — Orangefarbene Prismen (aus Benzol). F: 147° (G., SM.). Schwer löslich in heißem Benzol (G., SM.). — Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung entsteht Phthalsäure (G., SM.). Die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Gegenwart von Salzsäure führt zu 4-Chlor-2-mercapto-naphthol-(1) (G., SM.). Liefert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff [4-Chlor-1-oxy-naphthyl-(2)]-schwefelbromid (CHILD, SM., *Soc.* **1926**, 957). Bei der Einw. von wäßr. Natronlauge entsteht eine blaue amorphe unlösliche Substanz (G., SM.).

Diacetat $C_{24}H_{16}O_4Cl_2S_2$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_5Cl\cdot S-)_2$. *B.* Aus Bis-[4-chlor-1-oxy-naphthyl-(2)]-disulfid beim Behandeln mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2392). — Prismen (aus Alkohol). F: 148°. — Wird durch kaltes wäßriges Alkali nicht angegriffen.

Bis-[4-chlor-1-oxy-naphthyl-(2)]-trisulfid, 4.4'-Dichlor-1.1'-dioxy-[2.2'-dinaphthyltrisulfid] $C_{20}H_{12}O_2Cl_2S_3$ = $(HO\cdot C_{10}H_5Cl\cdot S)_2S$. *B.* Durch Einw. von Schwefeldichlorid auf 4-Chlor-2-mercapto-naphthol-(1) in Chloroform (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2393). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 146°. Schwer löslich in Chloroform, leicht in wäßr. Natronlauge.

[4-Chlor-1-oxy-naphthyl-(2)]-schwefelbromid $C_{10}H_6OClBrS$ = $HO\cdot C_{10}H_5Cl\cdot SBr$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Bis-[4-chlor-1-oxy-naphthyl-(2)]-disulfid in Tetrachlorkohlenstoff (CHILD, SMILES, *Soc.* **1926**, 957). — Liefert mit β-Naphthol [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[4-chlor-1-oxy-naphthyl-(2)]-sulfid.

Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-selenid, 2.2'-Dioxy-[1.1'-dinaphthylselenid] $C_{20}H_{14}O_2Se$ = $(HO\cdot C_{10}H_6)_2Se$ (H 6, 987 als Bis-[β-oxy-naphthyl]-selenid aufgeführt; zur Konstitution vgl. MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3263). — Zur Bildung aus β-Naphthol und Selenylchlorid $SeOCl_2$ in Chloroform vgl. M., B., *Soc.* **1928**, 3269. — Farblose Prismen (aus Aceton) F: 186° (unter Rotfärbung). Leicht löslich in Aceton, schwer in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Chloroform, Benzol, Äther und Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen; wird durch Säuren unverändert ausgefällt. — Wird durch Brom in 1-Brom-naphthol-(2) übergeführt. Mit warmer Jodwasserstoffsäure entsteht 1-Jod-naphthol-(2). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung.

2. ***1.3-Dioxy-naphthalin, Naphthoresorcin*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 978; E I 474). Gibt beim Behandeln mit wasserfreier Blausäure und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Zinkchlorid in Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser 2.4-Dioxy-naphthaldehyd-(1) (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 178, 180). — Farbreaktionen mit Natriumkobalt(III)-nitrit: MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 716.

2.4.x-Tribrom-1.3-dioxy-naphthalin $C_{10}H_5O_2Br_3$ = $C_{10}H_3Br_3(OH)_2$ (E I 474). Wird von FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *A.* **484** [1930], 264 als 2.4.7-Tribrom-1.3-dioxy-naphthalin (s. nebenstehende Formel) formuliert.

Diacetat $C_{14}H_9O_4Br_3$ = $C_{10}H_3Br_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (E I 474).

E I 474, Textzeile 5—4 v. u. Der Satz: „Aus 2.4.4-Tribrom-1.3-dioxo-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin beim Kochen mit Acetylchlorid (M., W.)" *ist zu streichen.*

3. ***1.4-Dioxy-naphthalin, α-Naphthohydrochinon, Hydro-α-naphthochinon*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 979; E I 474). *B.* Aus α-Naphthochinon durch Einw. von Phenylhydrazin (GIACALONE, *G.* **58**, 411) oder von untergäriger Hefe (LÜERS, MENGELE, *Bio. Z.* **179**, 244). Bei der Einw. von verd. Schwefelsäure auf Naphthochinon-(1.2)-diazid-(2), zuletzt bei Siedetemperatur (BAMBERGER, BÖCKING, KRAUS, *J. pr.* [2] **105**, 262). Über Bildung von 1.4-Dioxy-naphthalin beim Erhitzen von 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Natronlauge verschiedener Konzentration unter Druck auf 220—300° vgl. FIERZ, *Helv.* **3**, 321. — Nadeln (aus Benzol). F: 190—191° (FIESER, PETERS, *Am. Soc.* **53** [1930], 4087). Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzamid, mit α- und β-Naphthylamin und mit o- und m-Phenylendiamin: KREMANN, HEMMELMAYR, RIEMER, *M.* **43**, 187, 192, 199, 204, 205; mit Succinimid: KR., DIETRICH, *M.* **44**, 158, 160.

Mechanismus der Oxydation zu α-Naphthochinon durch Bleidioxyd in Benzol: INGOLD, *Soc.* **123**, 2086, 2087, 2088. 1.4-Dioxy-naphthalin gibt bei etwa 200-stdg. Erhitzen mit 2 Mol Ammoniumsulfit oder Ammoniumdisulfit in Gegenwart von Zinn(II)-chlorid in Wasser das Ammoniumsalz der 4-Oxy-1-amino-1.2-dihydro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. Nr. 750) und andere Produkte (FUCHS, PIRAK, *B.* **59**, 2457). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine

Lösung von 1.4-Dioxy-naphthalin und wasserfreier Blausäure in Äther bei Gegenwart von Zinkchlorid und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man 1.4-Dioxy-naphthaldehyd-(2) (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 178, 180). Liefert beim Verschmelzen mit Maleinsäureanhydrid und Natriumchlorid + Aluminiumchlorid bei 220° Chinizarin (ZAHN, OCHWAT, *A.* **462**, 88; vgl. RAUDNITZ, *B.* **62**, 511 Anm. 11). Auf analoge Weise erhält man mit Bernsteinsäureanhydrid 9.10-Dioxy-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (Z., O.), mit Phthalsäureanhydrid 11.12-Dioxy-naphthacen-chinon-(9.10) (R., *B.* **62**, 512); analoge Umsetzungen wurden ferner mit Chinolinsäureanhydrid (R., *B.* **62**, 513) und mit Cinchomeronsäureanhydrid (R., *B.* **62**, 939) ausgeführt. Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf ca. 180° 4-Anilino-naphthol-(1) (FRIEDLÄNDER, *A.* **443**, 215, 221; KALLE & Co., D.R.P. 343057; *C.* **1922** II, 145; *Frdl.* **13**, 1110); analog verläuft die Reaktion mit vielen anderen primären aromatischen Aminen (FR.). Beim längeren Erhitzen von 1.4-Dioxy-naphthalin mit einer wäßr. Lösung von Phenylhydrazinsulfit auf dem Wasserbad wurde neben anderen Produkten 4-[4-Amino-anilino]-naphthol-(1)(?) erhalten (FUCHS, NISZEL, *B.* **60**, 2060).

1.4-Dioxy-naphthalin gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung (FUCHS, PIRAK, *B.* **59**, 2456). Farbreaktionen mit Natriumkobalt(III)-nitrit: MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 716.

1-Oxy-4-methoxy-naphthalin, 4-Methoxy-naphthol-(1) $C_{11}H_{10}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$ (H 979; E I 475). Gibt bei der Oxydation mit Luft oder Kaliumferricyanid in alkal. Lösung, mit Eisenchlorid in Alkohol (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62** [1900], 53) oder mit Bleidioxyd in siedendem Benzol (GOLDSCHMIDT, WESSBECHER, *B.* **61**, 374) Bis-[4-methoxy-naphthalin-(2)]-indigo (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 812). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit substitutierten 5.6-Benzo-isatinchloriden: I. G. Farbenind., D.R.P. 469343; *Frdl.* **16**, 1085.

O O
O·CH₃ O·CH₃

Verbindung $C_{22}H_{16}O_4$ (H 979). Ist als Bis-[4-methoxy-naphthalin-(2)]-indigo (Syst. Nr. 812) erkannt worden (GOLDSCHMIDT, WESSBECHER, *B.* **61**, 372).

1.4-Diisoamyloxy-naphthalin, α-Naphthohydrochinon-diisoamyläther $C_{20}H_{28}O_2 = C_{10}H_6(O \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1.4-Dioxy-naphthalin mit Isoamylbromid und Natriumisoamylat im Rohr auf 130° (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 198, 206). — Zähes rotbraunes Öl. Kp_3: 224—228°. $D_4^{3,4}$: 1,0042; $D_4^{99,5}$: 0,9366. $n_\alpha^{3,4}$: 1,5419; $n_D^{3,4}$: 1,5471; $n_\alpha^{99,5}$: 1,5051; $n_D^{99,5}$: 1,5097.

1.4-Diacetoxy-naphthalin, α-Naphthohydrochinondiacetat $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (H 979; E I 475). *B.* Neben 1.4-Methylen-1.4-dihydro-anthrachinon beim Kochen von 9.10-Dioxy-1.4-methylen-1.4-dihydro-anthracen (S. 1005) mit Acetanhydrid (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2351, 2368). — Krystalle (aus Ligroin). F: 130°.

I. OH, Cl, Cl, Cl, OH
II. OH, Br, OH
III. OH, Cl, Cl, Br, OH
IV. SH, OH

2.3.5-Trichlor-1.4-dioxy-naphthalin $C_{10}H_5O_2Cl_3$, Formel I. *B.* Durch Reduktion von 2.2.3.3.5-Pentachlor-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4) mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in warmem Eisessig (FRIES, KÖHLER, *B.* **57**, 505). — Nadeln (aus Eisessig). F: 204°. Färbt sich an der Luft bläulich.

Diacetat $C_{14}H_9O_4Cl_3 = C_{10}H_3Cl_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Nadeln. F: 162° (FRIES, KÖHLER, *B.* **57**, 505).

2-Brom-1.4-dioxy-naphthalin $C_{10}H_7O_2Br$, Formel II. *B.* Durch Reduktion von 2-Brom-naphthochinon-(1.4) in Äther mit Zinkstaub, Eisessig und Salzsäure (WILLSTÄTTER, SCHULER, *B.* **61**, 367). — Nadeln (aus Toluol). F: 113—114°. Löst sich in 46 Tln. kaltem und in 8,7 Tln. heißem Benzol. — Die Lösung in Benzol wird durch Bleidioxyd gelb gefärbt.

2.3-Dichlor-5-brom-1.4-dioxy-naphthalin $C_{10}H_5O_2Cl_2Br$, Formel III. *B.* Beim Versetzen einer ca. 40° warmen Lösung von 2.2.3.3-Tetrachlor-5-brom-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4) in Eisessig mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure (FRIES, KÖHLER, *B.* **57**, 503). — Farblose Nadeln, die sich an der Luft braun färben (aus Eisessig oder Benzin). F: 196°. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, etwas schwerer in Benzin.

Diacetat $C_{14}H_9O_4Cl_2Br = C_{10}H_3Cl_2Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 154° (FRIES, KÖHLER, *B.* **57**, 503).

4-Oxy-1-mercapto-naphthalin, 4-Mercapto-naphthol-(1), Monothio-α-naphthohydrochinon $C_{10}H_8OS$, Formel IV (E I 475). *B.* Beim Kochen von 4-Rhodan-naphthol-(1) mit granuliertem Zink und alkoh. Salzsäure (KAUFMANN, LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 148; *C.* **1923** III, 613). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 113°.

4-Methylmercapto-naphthol-(1), Methyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{11}H_{10}OS$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot CH_3$ (E I 475). Überführung in einen schwefelhaltigen Küpenfarbstoff durch Kondensation mit 5.7-Dibrom-isatinchlorid: I. G. Farbenind., D.R.P. 477062; *Frdl.* **16**, 1087.

4-[2-Nitro-phenylmercapto]-naphthol-(1), [2-Nitro-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{11}O_3NS$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (E I 475). Gibt beim Erwärmen mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Luft 1.2-Benzo-phenthiazon-(3) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4228) (AGFA, D.R.P. 402642; *C.* **1924** II, 2504; *Frdl.* **14**, 776).

4-p-Tolylmercapto-naphthol-(1), p-Tolyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{17}H_{14}OS$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthol und p-Tolylschwefelchlorid (I. G. Farbenind., D.R.P. 477062; *Frdl.* **16**, 1087). — Gibt bei der Kondensation mit 5.7-Dibrom-isatinchlorid einen grünstichig blauen Küpenfarbstoff.

4-Rhodan-naphthol-(1), [4-Oxy-naphthyl-(1)]-rhodanid $C_{11}H_7ONS$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus α-Naphthol durch Einw. von Rhodan in Schwefelkohlenstoff (KAUFMANN, LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 148; *C.* **1923** III, 612) oder von Natriumrhodanid und Brom in essigsaurer oder methylalkoholischer Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 484360, 491225; *Frdl.* **16**, 434, 436) oder durch Einw. der durch Umsetzung von Bleirhodanid mit Sulfurylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff und nachfolgendes Filtrieren erhaltenen Lösung bei 30—40° (I. G. Farbenind., D.R.P. 439604; *Frdl.* **15**, 278). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff, Benzin oder verd. Alkohol). F: 113—114° (KAU., KÖGLER, *B.* **58**, 1555), 118° (I. G. Farbenind., D.R.P. 491225). — Gibt beim Kochen mit Zink und alkoh. Salzsäure 4-Mercapto-naphthol-(1) (KAU., L.).

Bis-[4-oxy-naphthyl-(1)]-disulfid, 4.4'-Dioxy-[1.1'-dinaphthyldisulfid], 1.1'-Naphthol-4.4'-disulfid $C_{20}H_{14}O_2S_2$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 4-Mercapto-naphthol-(1) und 3%igem Wasserstoffperoxyd in Alkohol bei kurzem Aufkochen und nachfolgendem Aufbewahren (KAUFMANN, LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 148; *C.* **1923** III, 613). — Krystalle (aus Benzol). F: 152°.

4. ***1.5-Dioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 980; E I 477). *B.* Entsteht in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen beim Erhitzen von 5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit 30%iger sowie mit 50%iger Natronlauge auf 220—300° unter Druck (FIERZ, *Helv.* **3**, 324). — Monoklin (FUCHS, STIX, *B.* **55**, 663). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkal. Natriumsulfit-Lösung: MOIR, *Soc.* **1927**, 1811. Kathodenlumineszenz-Spektrum: MARSH, *Soc.* **1927**, 128. Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzamid und mit α- und β-Naphthylamin: KREMANN, HEMMELMAYR, RIEMER, *M.* **43**, 188, 192, 206.

1.5-Dioxy-naphthalin gibt bei partieller Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin unter Druck 5-Oxy-tetralon-(1) (SCHROETER, Tetralin-Ges., D.R.P. 352720; *C.* **1922** IV, 158; *Frdl.* **14**, 458). Gibt beim Chlorieren in kaltem Eisessig 4.8-Dichlor-1.5-diacetoxy-naphthalin (WILLSTÄTTER, SCHULER, *B.* **61**, 365). Liefert bei wochenlangem Kochen mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von etwas mehr als 2 Mol $NaHSO_3$ das Dinatriumsalz der 1.5-Dioxy-tetralin-disulfonsäure-(1.3 oder 1.4) (Syst. Nr. 1576) (FUCHS, STIX, *B.* **55**, 663). Bei der Einw. von Thionylchlorid und Pyridin in Schwefelkohlenstoff entstehen Gemische chlorhaltiger Produkte (GREEN, *Soc.* **1927**, 2345). 1.5-Dioxy-naphthalin gibt beim Behandeln mit wasserfreier Blausäure und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Zinkchlorid in Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser 4.8-Dioxy-naphthaldehyd-(1) (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 181; vgl. a. GATTERMANN, *A.* **357** [1907], 341).

Bildung von Azofarbstoffen bei der Einw. auf diazotierte Seide: MOREL, SISLEY, *Bl.* [4] **41**, 1219, 1221. Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen für Leder: GEIGY A. G., D.R.P. 481447; *Frdl.* **16**, 939; zum Färben von Pelzen: AGFA, D.R.P. 371231; *C.* **1923** IV, 22; *Frdl.* **14**, 1111.

Die wäßr. Lösung färbt sich auf Zusatz von Ammoniak rosarot und gibt mit Eisenchlorid einen weißen Niederschlag (FUCHS, STIX, *B.* **55**, 663). Farbreaktionen mit Natriumkobalt(III)-nitrit: MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 716.

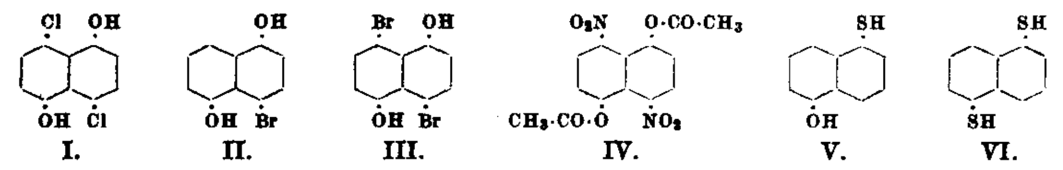
1-Oxy-5-methoxy-naphthalin, 5-Methoxy-naphthol-(1) $C_{11}H_{10}O_2$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$ (H 980; E I 477). *B.* Durch Einw. von Luft auf 5-Methoxy-naphthyl-(1)-magnesiumbromid in siedendem Äther (FUSON, *Am. Soc.* **46**, 2787 Anm. 20). — F: 139°.

1.5-Diisoamyloxy-naphthalin $C_{20}H_{28}O_2$ = $C_{10}H_6(O\cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Analog 1.4-Diisoamyloxy-naphthalin (S. 949) (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 198, 206). — Blättchen (aus Petroläther). F: 96°. $D_4^{99,9}$: 0,9411. $n_\alpha^{99,9}$: 1,5108; $n_D^{99,9}$: 1,5160; $n_\beta^{99,9}$: 1,5313. Dichte und Brechungsindices von Lösungen in Chinolin: KR.

1.5-Diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 981). *B.* Beim Kochen von 1.5-Dioxy-naphthalin-dicarbonsäure-(2.6) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Hemmelmayr, *M.* **43**, 65). — Krystalle (aus Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 158—159° (H.). Löst sich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen in der Hitze langsam unter Dunkelfärbung (H.). — Bei der Bromierung in kalter Eisessig-Lösung entsteht 4.8-Dibrom-1-oxy-5-acetoxy-naphthalin als Hauptprodukt neben geringeren Mengen 4.8-Dibrom-1.5-diacetoxy-naphthalin und 4-Brom-1.5-diacetoxy-naphthalin (Willstätter, Schuler, *B.* **61**, 366).

4.8-Dichlor-1.5-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Cl_2$, Formel I. *B.* Durch Verseifen von 4.8-Dichlor-1.5-diacetoxy-naphthalin mit 0,5 n-Lauge im Vakuum (Willstätter, Schuler, *B.* **61**, 365). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 189—190° (korr.). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, noch leichter in Benzol. — Die alkal. Lösung färbt sich bei Luftzutritt erst rotviolett, dann braun. Gibt mit Bleidioxyd in Äther bei gelindem Erwärmen eine tiefgrüne Lösung, die beim Ansäuern gelb wird.

4.8-Dichlor-1.5-diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{10}O_4Cl_2 = C_{10}H_4Cl_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1.5-Dioxy-naphthalin in Eisessig unter Kühlung (Willstätter, Schuler, *B.* **61**, 365). — Gelbliche Krystalle. F: 154° (korr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig; 1 g löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 125 cm³ Benzol.



4-Brom-1.5-dioxy-naphthalin $C_{10}H_7O_2Br$, Formel II. *B.* Durch Verseifung von 4-Brom-1.5-diacetoxy-naphthalin (Willstätter, Schuler, *B.* **61**, 367). — Prismen (aus Alkohol). F: 116°.

4-Brom-1.5-diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{11}O_4Br = C_{10}H_5Br(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen 4.8-Dibrom-1-oxy-5-acetoxy-naphthalin beim Bromieren von 1.5-Diacetoxy-naphthalin in Eisessig (Willstätter, Schuler, *B.* **61**, 367). — Blättchen (aus Benzol). F: 138°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in heißem Benzol, löslich in 33 Tln. kaltem Alkohol.

4.8-Dibrom-1.5-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Br_2$, Formel III. *B.* Durch Verseifen von 4.8-Dibrom-1.5-diacetoxy-naphthalin mit 0,1 n-Natronlauge im Vakuum (Willstätter, Schuler, *B.* **61**, 366). — Gelbliche Nadeln. F: 147,5° (Zers.). Mäßig löslich in heißem Ligroin; 50 cm³ Benzol lösen 1 g.

4.8-Dibrom-1-oxy-5-acetoxy-naphthalin $C_{12}H_8O_3Br_2 = HO\cdot C_{10}H_4Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf eine kalte gesättigte Lösung von 1.5-Diacetoxy-naphthalin in Eisessig (Willstätter, Schuler, *B.* **61**, 366). — Gelbliche Blättchen. F: 165,5° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer in Äther. — Gibt in äther. Lösung mit Silberoxyd eine rotviolette, in Blau übergehende Färbung, mit Bleidioxyd eine blaue Färbung, die im Lauf einiger Stunden verschwindet.

4.8-Dibrom-1.5-diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{10}O_4Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_4Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.8-Dibrom-1-oxy-5-acetoxy-naphthalin und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin (Willstätter, Schuler, *B.* **61**, 366). — Täfelchen. F: 131° (unkorr.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

4.8-Dinitro-1.5-diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{10}O_8N_2$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 4.8-Dinitro-1.5-dioxy-naphthalin-dicarbonsäure-(2.6) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Hemmelmayr, *M.* **43**, 64). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 205°. Schwer löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig. Färbt kalte Sodalösung gelb, löst sich darin in der Hitze mit roter Farbe.

5-Oxy-1-mercapto-naphthalin, 5-Mercapto-naphthol-(1) $C_{10}H_8OS$, Formel V (E I 478). *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 5-Amino-naphthol-(1) mit Kaliumxanthogenat bei 75°, Verseifung mit alkoh. Natronlauge und Reduktion des teilweise in Disulfid übergegangenen Reaktionsprodukts mit Zink und Salzsäure (Watson, Dutt, *Soc.* **121**, 2416). — Krystalle. Sintert bei 105° und schmilzt bei 115°. — Liefert beim Behandeln mit Eisenchlorid in Alkohol Bis-[5-oxy-naphthyl-(1)]-disulfid.

Bis-[5-oxy-naphthyl-(1)]-disulfid, 5.5′-Dioxy-[1.1′-dinaphthyldisulfid] $C_{20}H_{14}O_2S_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ (E I 479). *B.* Beim Behandeln von 5-Oxy-1-mercapto-naphthalin mit Eisenchlorid in Alkohol (Watson, Dutt, *Soc.* **121**, 2416).

1.5-Dimercapto-naphthalin $C_{10}H_8S_2$, Formel VI auf S. 951 (H 981). *B.* Aus Naphthalindisulfonsäure-(1.5)-dichlorid durch Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **50**, 321). — Blättchen (aus Alkohol, Äther oder Benzol). F: 119°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löst sich leicht in verd. Salzsäure und in Alkalilaugen. — Färbt sich beim Aufbewahren gelblich. Reagiert in alkal. Lösung mit diazotiertem 4-Nitro-anilin unter Bildung von 1.5-Bis-[4-nitro-benzoldiazomercapto]-naphthalin $C_{10}H_6(S\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$ (Syst. Nr. 2193).

1.5-Bis-methylmercapto-naphthalin $C_{12}H_{12}S_2 = C_{10}H_6(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln von 1.5-Dimercapto-naphthalin mit Dimethylsulfat in Kalilauge (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **50**, 322). — Nadeln (aus Chloroform). F: 150°.

1.5-Bis-acetylmercapto-naphthalin $C_{14}H_{12}O_2S_2 = C_{10}H_6(S\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von 1.5-Dimercapto-naphthalin mit Acetylchlorid (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **50**, 322, 323). — Bei mehrstündigem Kochen von Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)-dichlorid mit Zinkstaub und Natriumacetat in Acetanhydrid + Eisessig (P., G.-F.). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 187—189°.

S.S'-[Naphthylen-(1.5)]-dithioglykolsäure $C_{14}H_{12}O_4S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von 1.5-Dimercapto-naphthalin mit Chloressigsäure in alkal. Lösung (KALLE & Co., D.R.P. 380712; *C.* **1923** IV, 991; *Frdl.* **14**, 927). — F: 250°. — Gibt bei der Einw. von Chlorsulfonsäure einen blauvioletten Küpenfarbstoff.

5. ***1.6-Dioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 981; E I 480). *B.* Entsteht in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen aus 5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen mit 20- oder 50%iger Natronlauge unter Druck auf 260° (FIERZ, *Helv.* **3**, 324), ferner bei der Kalischmelze von 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) oder von 2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) sowie von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) unter Druck bei ca. 240° (BUCHERER, WAHL, *J. pr.* [2] **103**, 132, 146). Aus dem Dischwefligsäureester der 1.6-Dioxy-naphthalinsulfonsäure-(5) durch Kochen mit Säuren (B., W., *J. pr.* [2] **103**, 255, 269). — Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzamid, α- und β-Naphthylamin und mit o-, m- und p-Phenylendiamin: KREMANN, HEMMELMAYR, RIEMER, *M.* **43**, 188, 192, 196, 199, 204, 206; mit Succinimid: KR., DIETRICH, *M.* **44**, 154, 159, 160. — 1.6-Dioxy-naphthalin gibt beim Behandeln mit wasserfreier Blausäure und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Zinkchlorid in Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser vorwiegend 4.7-Dioxy-naphthaldehyd-(1), etwas 2.5-Dioxy-naphthaldehyd-(1) und einen bei 179—184° schmelzenden isomeren Dioxy-naphthaldehyd(?), der mit Anilin eine bei 244—246° schmelzende Verbindung gibt (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 184). Überführung in graue Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit halogenierten Isatin- und 5.6-Benzo-isatin-chloriden und nachfolgende Alkylierung: BAYER & Co., D.R.P. 336211; *C.* **1921** IV, 129; *Frdl.* **13**, 458. Über Bildung von Azofarbstoffen bei der Einw. auf diazotierte Seide vgl. MOREL, SISLEY, *Bl.* [4] **41**, 1219, 1221. — Farbreaktion mit Natriumkobalt(III)-nitrit: MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 716.

1-Oxy-6-methoxy-naphthalin, 6-Methoxy-naphthol-(1) $C_{11}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-naphthol-(2) durch Acetylieren, Methylieren der Oxygruppe, Abspaltung des Acetyls und Austausch von NH_2 gegen OH (BAYER & Co., D.R.P. 298098; *C.* **1921** II, 504; *Frdl.* **13**, 457). — Farbloses, nach einiger Zeit erstarrendes Öl. Kp_{12}: 185°. — Gibt mit halogenierten Isatin- und 5.6-Benzo-isatin-chloriden graue Küpenfarbstoffe.

I. HO· [Formel] CO, CO, O   II. Cl, S·CH₂·CO₂H, HO₂C·CH₂·S· [Formel]   III. HO· [Formel] OH

1.6-Dimethoxy-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(O\cdot CH_3)_2$ (E I 480). Gibt mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 3'-Oxy-[benzo-1'.2':4.5-cumarandion] (Formel I) und geringere Mengen 3.6-Dimethoxy-acenaphthenchinon (LESSER, GAD, *B.* **60**, 244).

S.S'-[8-Chlor-naphthylen-(1.6)]-dithioglykolsäure, 1-Chlor-naphthalin-3.8-dithioglykolsäure $C_{14}H_{11}O_4ClS_2$, Formel II. *B.* Durch Kondensation von nicht näher beschriebenem 8-Chlor-1.6-dimercapto-naphthalin mit Chloressigsäure in alkal. Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 380712; *C.* **1923** IV, 991; *Frdl.* **14**, 927). — Krystalle (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Kohlenwasserstoffen. — Überführung in Küpenfarbstoffe durch Behandlung mit Chlorsulfonsäure: K. & Co., D.R.P. 380712; durch Kondensation mit 5.7-Dibrom-isatin und Chlorsulfonsäure: K. & Co., D.R.P. 403274; *C.* **1924** II, 2559; *Frdl.* **14**, 928.

6. ***1.7-Dioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_2$, Formel III auf S. 952 (H 981). *Darst.* Durch Verschmelzen von 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8) mit Kaliumhydroxyd bei 245—255° (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 1709). — F: 179° (PARNAS, Dissert. [München 1908], S. 73). — Wird durch frisch dargestelltes, trockenes Bleidioxyd in Benzol bei Zimmertemperatur in Dinaphthyl-(1.1′)-dichinon-(2.8;2′.8′) übergeführt (M., V., *Soc.* **119**, 1710). Gibt beim Behandeln mit wasserfreier Blausäure und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Zinkchlorid in Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser annähernd gleiche Mengen 4.6-Dioxy-naphthaldehyd-(1) und 2.8-Dioxy-naphthaldehyd-(1) (M., V., *Soc.* **119**, 186). — Farbreaktionen mit Natriumkobalt(III)-nitrit: MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 716.

1-Oxy-7-methoxy-naphthalin, 7-Methoxy-naphthol-(1) $C_{11}H_{10}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Bei rascher Destillation von β-Anisyliden-propionsäure unter gewöhnlichem Druck (ANGELETTI, *G.* **59**, 854). — Gelbliche Flocken. Bräunt sich und sintert bei 60°, schmilzt bei 122—124°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Bräunt sich am Licht.

7-Oxy-1-mercapto-naphthalin, 8-Mercapto-naphthol-(2) $C_{10}H_8OS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Carbäthoxyoxy-naphthalin-sulfochlorid-(8) mit Zinkstaub und Schwefelsäure in Gegenwart von Aceton und nachfolgende Hydrolyse (GEBAUER-FÜLNEGG, SCHLESINGER, *B.* **61**, 784). — Das Bleisalz ist tiefgelb.

7. ***1.8-Dioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 981; E I 480). *B.* Entsteht in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen beim Erhitzen von 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit 10- oder 20%iger Natronlauge unter Druck auf 220—230° (FIERZ, *Helv.* **3**, 324). — *Darst.* Man verschmilzt das Sulton der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8) ohne Wasserzusatz mit Kaliumhydroxyd (PARNAS, Dissert. [München 1908], S. 72). Reinigung des Handelspräparats durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder durch Überführung in das Diacetylderivat: GREEN, *Soc.* **1927**, 2343. — F: 150° (korr.) (PARNAS), 144° (GREEN). Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzamid, α- und β-Naphthylamin und mit o-, m- und p-Phenylendiamin: KREMANN, HEMMELMAYR, RIEMER, *M.* **43**, 189, 193, 197, 200, 202, 207.

Beim Erwärmen von 1.8-Dioxy-naphthalin mit Chromsäuregemisch entsteht entgegen der Angabe von ERDMANN (*A.* **247** [1888], 358) kein Juglon (PARNAS, Dissert. [München 1908], S. 73; WILLSTÄTTER, WHEELER, *B.* **47** [1915], 2798). Hydrierung bei Gegenwart von Nickel unter Druck führt zu nicht näher beschriebenem 8-Oxy-tetralon-(1) (SCHROETER, Tetralin-Ges., D.R.P. 352720; *C.* **1922** IV, 158; *Frdl.* **14**, 458). 1.8-Dioxy-naphthalin liefert mit Natriumnitrit und Essigsäure bei 0° 8-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (HELLER, KRETZSCHMANN, *B.* **54**, 1104). Gibt bei kurzem Kochen mit Thionylchlorid und Pyridin in Schwefelkohlenstoff 1.8-Thionyldioxy-naphthalin (S. 954) (GREEN, *Soc.* **1927**, 2342, 2344). Liefert beim Behandeln mit wasserfreier Blausäure und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Zinkchlorid in Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser 4.5-Dioxy-naphthaldehyd-(1) und wenig 1.8-Dioxy-naphthaldehyd-(2) (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 182; vgl. a. HE., KR., *B.* **54**, 1105). Bei der Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid erhält man je nach den Bedingungen 4-Benzolazo-1.8-dioxy-naphthalin oder 4.5-Bis-benzolazo-1.8-dioxy-naphthalin als Hauptprodukt; bei der Einw. von 2 Mol Benzoldiazoniumchlorid in sodaalkalischer Lösung tritt daneben ein isomerer Disazofarbstoff auf, der bei der Reduktion und nachfolgenden Benzoylierung eine bei ca. 268° schmelzende Verbindung liefert (HELLER, KRETZSCHMANN, *B.* **54**, 1102).

1.8-Dioxy-naphthalin löst sich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe (HELLER, KRETZSCHMANN, *B.* **54**, 1101), mit grünlich goldgelber Farbe (GREEN, *Soc.* **1927**, 2343). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine dunkelgrüne Färbung (GREEN). Farbreaktionen mit Natriumkobalt(III)-nitrit: MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 716.

1-Oxy-8-methoxy-naphthalin, 8-Methoxy-naphthol-(1) $C_{11}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$ (H 982). *B.* Aus 1.8-Dioxy-naphthalin und Dimethylsulfat in Natronlauge (STAUDINGER, SCHLENKER, GOLDSTEIN, *Helv.* **4**, 340). — Krystalle (aus Petroläther). F: 55—56°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in heißer verdünnter Natronlauge. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tiefrot. — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft.

1.8-Dimethoxy-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.8-Dioxy-naphthalin und Dimethylsulfat in Sodalösung bei 40° (HELLER, KRETZSCHMANN, *B.* **54**, 1106; vgl. dagegen STAUDINGER, SCHLENKER, GOLDSTEIN, *Helv.* **4**, 341). — Blättchen (aus Petroläther). F: 50° (H., K.). Ist bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig (H., K.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in heißem Wasser (H., K.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe (H., K.).

1.8-Diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 982). *B.* Aus 1.8-Dioxy-naphthalin und Acetanhydrid in heißem Pyridin (GREEN, *Soc.* **1927**, 2343). — Tafeln (aus Acetanhydrid). F: 155°.

1.8-Thionyldioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_3S = C_{10}H_6<\frac{O}{O}>SO$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 1.8-Dioxy-naphthalin in Gegenwart von Pyridin in Schwefelkohlenstoff (GREEN, *Soc.* **1927**, 2344). — Graue Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 97°. — Beständig gegen kalte wäßrige Kalilauge; wird durch heiße alkoholische Kalilauge hydrolysiert. Löst sich in konz. Schwefelsäure amethystfarben; die Lösung wird beim Erhitzen infolge Hydrolyse grünlich goldgelb.

x-Dibrom-1.8-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Br_2 = HO \cdot C_{10}H_4Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1.8-Dioxy-naphthalin in Eisessig und ca. 3 Mol Brom in kaltem Eisessig (HELLER, KRETZSCHMANN, *B.* **54**, 1106). — Nadeln (aus Chloroform). Färbt sich von 130° an dunkel und zersetzt sich bei 150°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; zersetzt sich in Lösung allmählich unter Abscheidung von grünen amorphen Flocken. Leicht löslich in Sodalösung; die Lösung färbt sich bald braun. Löst sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. Die essigsaure Lösung gibt mit Eisenchlorid einen olivgrünen Niederschlag.

1.8-Dimercapto-naphthalin $C_{10}H_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 1.1'-Dinaphthyldisulfid-disulfinsäure-(8.8') mit Zinkstaub und warmer alkoh. Salzsäure (PRICE, SMILES, *Soc.* **1928**, 2373). — Tafeln. F: 113° bis 114°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erwärmen der Lösungen oder beim Durchleiten von Luft durch eine ammoniakalische Lösung in Naphthylen-(1.8)-disulfid (Syst. Nr. 2675) über. — $NiC_{10}H_6S_2$. Braunrote, krystalline Masse. Schwer löslich in Chloroform.

1.8-Bis-methylmercapto-naphthalin $C_{12}H_{12}S_2 = C_{10}H_6(S \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.8-Dimercapto-naphthalin und Dimethylsulfat in verd. Alkali (PRICE, SMILES, *Soc.* **1928**, 2374). — Tafeln (aus Eisessig). F: 84°.

8. ***Derivat eines 1.x-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

Bis-[1-oxy-naphthyl-(x)]-trisulfid $C_{20}H_{14}O_2S_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot S_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (H 982). *B.* Beim Erwärmen von α-Naphthol in wäßr. Natronlauge mit Schwefel (WATSON, DUTT, *Soc.* **121**, 2418). — Neigt zur Krystallisation. — Liefert beim Kuppeln mit diazotiertem Benzidin in alkal. Lösung einen Azofarbstoff $C_{32}H_{20}O_2N_4S_3$, der Baumwolle aus einem Sulfidbad gelblich anfärbt (W., D.; vgl. Soc. St. Dénis, LANTZ, E. P. 377348; *C.* **1933** I, 4044).

9. ***2.3-Dioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 982; E I 480). Zur Darstellung nach FRIEDLÄNDER, v. ZAKRZEWSKI (*B.* **27** [1894], 762) vgl. SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 2852. — F: 160,5° (BÖESEKEN, *R.* **41**, 780). Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzamid, α- und β-Naphthylamin und o-, m- und p-Phenylendiamin: KREMANN, HEMMELMAYR, RIEMER, *M.* **43**, 189, 193, 198, 200, 203, 208; mit Succinimid: KR., DIETRICH, *M.* **44**, 154, 159. Erhöhung des elektrischen Leitvermögens von wäßr. Borsäure-Lösung in Wasser bei 25° durch 2.3-Dioxy-naphthalin: BÖESEKEN, *R.* **41**, 781; *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 190; *C.* **1926** I, 26. — 2.3-Dioxy-naphthalin ist an der Luft beständig (BÖE. *R.* **41**, 780). Bei 50-stdg. Erwärmen von 2.3-Dioxy-naphthalin mit einer wäßr. Lösung von Phenylhydrazin-disulfit auf dem Wasserbad entstehen 2-Amino-3-oxy-1-[2-amino-phenyl]-naphthalin, 1-Oxy-3.4-benzo-carbazol, 1-Benzolazo-3.4-benzo-carbazol und andere Produkte (FUCHS, NISZEL, *B.* **60**, 217). — Farbreaktionen mit Natriumkobalt(III)-nitrit: MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 716.

Komplexsalze des 2.3-Dioxy-naphthalins. $(NH_4)_3[Al(C_{10}H_6O_2)_3] + 3H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Mikroskopische Blättchen. In Wasser und Alkohol schwerer löslich als $K_3[Al(C_{10}H_6O_2)_3] + H_2O$ (WEINLAND, SEUFFERT, *Ar.* **1928**, 458, 462). Färbt sich nach einiger Zeit hellgrau. — $(NH_4)_3[Al(C_{10}H_6O_2)_3] + 5H_2O$ (über Calciumchlorid getrocknet) (W., S., *Ar.* **1928**, 463). — $Na_3[Al(C_{10}H_6O_2)_3] + 2H_2O$. Pulver. Färbt sich allmählich hellbraun. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (WEINLAND, SEUFFERT, *Ar.* **1928**, 458, 463). — $Na_3[Al(C_{10}H_6O_2)_3] + 7H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet) (W., S., *Ar.* **1928**, 458, 463). — $K_3[Al(C_{10}H_6O_2)_3] + H_2O$. Tafeln. Färbt sich allmählich dunkel. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (WEINLAND, SEUFFERT, *Ar.* **1928**, 458, 462). — [2.3-Dioxy-naphthalin]-arsensäure $H[As(C_{10}H_6O_2)_3] + 5H_2O$. Bräunliche Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, schwer in Wasser (WEINLAND, SEUFFERT, *Ar.* **1928**, 458, 463). — Braunrote Eisen(III)-salze: $(NH_4)_3[Fe(C_{10}H_6O_2)_3] + 2H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Dunkelbraunrotes Pulver. In Wasser und Alkohol schwerer löslich als das entsprechende Kaliumsalz; die Lösungen sind dunkelrot (WEINLAND, SEUFFERT, *Ar.* **1928**, 457, 459). — $(NH_4)_3[Fe(C_{10}H_6O_2)_3] + 5H_2O$ (WEINLAND, SEUFFERT, *Ar.* **1928**, 560). — $Na_3[Fe(C_{10}H_6O_2)_3] + H_2O$. Braunrotes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (WEINLAND, SEUFFERT, *Ar.* **1928**, 457, 460). — $K_3[Fe(C_{10}H_6O_2)_3] + 2H_2O$. Mikrokrystalline dunkelbraunrote Täfelchen. Lös-

lich in Wasser und Alkohol mit dunkelroter Farbe (WEINLAND, SEUFFERT, *Ar.* **1928**, 457, 458). — Violette Eisen(III)-salze: $H[Fe(C_{10}H_6O_2)_2] + 2H_2O$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Mikrokrystalline violettschwarze Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol mit violetter Farbe (WEINLAND, SEUFFERT, *Ar.* **1928**, 457, 460). Wird durch Säuren bei Zimmertemperatur langsam, beim Erhitzen rascher zersetzt. — $NH_4[Fe(C_{10}H_6O_2)_2] + 4H_2O$. Dunkelviolettes Pulver. In Wasser und Alkohol schwerer löslich als das entsprechende Kaliumsalz (s. u.) (WEINLAND, SEUFFERT, *Ar.* **1928**, 457, 461). — $Na[Fe(C_{10}H_6O_2)_2] + H_2O$. Grauviolette mikroskopische Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe (WEINLAND, SEUFFERT, *Ar.* **1928**, 457, 461). — $K[Fe(C_{10}H_6O_2)_2] + 4H_2O$. Grauviolette mikrokrystalline Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe (WEINLAND, SEUFFERT, *Ar.* **1928**, 457, 461).

2.3 - Diisoamyloxy - naphthalin $C_{20}H_{28}O_2 = C_{10}H_6(O \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus 2.3-Dioxy-naphthalin durch Kochen mit Isoamylbromid und Natriumisoamylat-Lösung (v. AUWERS, FRÜHLING, *A.* **422**, 195). — Gelbliches Öl. Kp_{20}: 229—230°; $D_4^{19,4}$: 0,9919; $n_\alpha^{19,5}$: 1,5406; $n_D^{19,5}$: 1,5462; $n_\beta^{19,5}$: 1,5619.

I. (1.4-Cl, 2.3-OH) II. (1.4-Br, 2.3-OH) III. (6.7-Br, 2.3-OH) IV. (1.4.6.7-Br, 2.3-OH) V. (HO·, ·OH)

1.4-Dichlor-2.3-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Cl_2$, Formel I (H 983). Die äther. Lösung gibt mit Silberoxyd unter Abspaltung von Chlorwasserstoff eine goldgelbe Lösung, die ein orangerotes Kondensationsprodukt hinterläßt (WILLSTÄTTER, SCHULER, *B.* **61**, 366).

1.4-Dibrom-2.3-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Br_2$, Formel II (H 983). Verhält sich gegen Silberoxyd analog der vorangehenden Verbindung (WILLSTÄTTER, SCHULER, *B.* **61**, 366). Macht aus Kaliumjodid entgegen der Angabe von WILLSTÄTTER, SCHULER in essigsaurer Lösung Jod frei (ZINCKE, FRIES, *A.* **334** [1904], 361; FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *A.* **484** [1930], 293 Anm. 2). Geschwindigkeit der Bromabspaltung durch Zinn(II)-chlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 70°: SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 2851, 2855.

6.7-Dibrom-2.3-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Br_2$, Formel III (H 984). Zur Bildung bei der Reduktion von 1.4.6.7-Tetrabrom-2.3-dioxy-naphthalin mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure vgl. SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 2851.

1.4.6.7 - Tetrabrom - 2.3 - dioxy - naphthalin $C_{10}H_4O_2Br_4$, Formel IV (H 984). Geschwindigkeit der Bromabspaltung bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 70°: SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 2855.

10. ***2.6-Dioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_2$, Formel V (H 984). *B.* Durch Behandeln von 2.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) mit 3%igem Natriumamalgam und Salzsäure (RUGGLI, Mitarb., *Helv.* **12**, 1040, 1050). — Zur Darstellung nach WILLSTÄTTER, PARNAS (*B.* **40** [1907], 1410) vgl. FIESER, *Am. Soc.* **50**, 461. — Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzamid, α- und β-Naphthylamin und o-, m- und p-Phenylendiamin: KREMANN, HEMMELMAYR, RIEMER, *M.* **43**, 190, 194, 196, 201, 203, 207; mit Succinimid: KR., DIETRICH, *M.* **44**, 154, 159, 160. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkalischer Na_2SO_3-Lösung: MOIR, *Soc.* **1927**, 1811. — Aufnahme von Ammoniak durch 2.6-Dioxy-naphthalin unter Druck: BRINER, KUHN, *Helv.* **12**, 1075. — Farbreaktionen mit Natriumkobalt(III)-nitrit: MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 716. — $NH_4C_{10}H_7O_2$. Dissoziationsdruck bei 0°: BRINER, KUHN, *Helv.* **12**, 1075, 1094. — $(NH_4)_2C_{10}H_6O_2$. Dissoziationsdruck bei 0°: B., K.

2-Oxy-6-methoxy-naphthalin, 6-Methoxy-naphthol-(2) $C_{11}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 2.6-Dioxy-naphthalin beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge (WINDAUS, *B.* **57**, 1738). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 136—137°. Läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniumsulfit und Ammoniak unter Druck 6-Amino-2-methoxy-naphthalin.

S.S'-[Naphthylen-(2.6)]-dithioglykolsäure $C_{14}H_{12}O_4S_2 = C_{10}H_6(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Kondensation von 2.6-Dimercapto-naphthalin (H 985) mit Chloressigsäure in alkal. Lösung (KALLE & Co., D.R.P. 380712; *C.* **1923** IV, 991; *Frdl.* **14**, 927). — Mikroskopische Tafeln (aus Eisessig). F: 212°; schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Nitrobenzol (KALLE & Co., D.R.P. 380712). — Überführung in Küpenfarbstoffe durch Behandlung mit Chlorsulfonsäure: KALLE & Co., D.R.P. 380712; durch Kondensation mit 5-Chlor-isatin in Chlorsulfonsäure: KALLE & Co., D.R.P. 403274; *C.* **1924** II, 2559; *Frdl.* **14**, 928; s. a. D.R.P. 380712. — Natriumsalz. Unlöslich in Alkohol (KALLE & Co., D.R.P. 380712). — Calciumsalz. Sehr schwer löslich in Wasser (KALLE & Co., D.R.P. 380712).

11. **2.7-Dioxy-naphthalin** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 985; E I 482). Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzamid, α- und β-Naphthylamin, o-, m- und p-Phenylendiamin: KREMANN, HEMMELMAYR, RIEMER, *M.* **43**, 190, 194, 197, 201, 205, 207. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkal. Na_2SO_3-Lösung: MOIR, *Soc.* **1927**, 1811.

HO· ·OH

Beim Erhitzen mit Kobalt(II)-chlorid und Natriumnitrit in Wasser oder besser in verd. Salzsäure auf 100° entsteht das Kobalt(III)-salz des 7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) (MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 708). Beim Behandeln von 2.7-Dioxy-naphthalin mit Brom in Eisessig, zuletzt bei Siedetemperatur, erhält man 1.8-Dibrom-2.7-dioxy-naphthalin (SCHOLL, *M.* **42**, 407). 2.7-Dioxy-naphthalin gibt mit Ammoniumsulfit-Lösung und Ammoniak beim Kochen unter Rückfluß 7-Amino-2-oxy-naphthalin (FRANZEN, DEIBEL, *J. pr.* [2] **78** [1908], 144), beim Erhitzen auf 150—160° unter Druck 2.7-Diamino-naphthalin (WINDAUS, *B.* **57**, 1737). Bei 10-tägigem Kochen von 2.7-Dioxy-naphthalin mit 2 Mol wäßr. $NaHSO_3$-Lösung unter wiederholtem Einleiten von Schwefeldioxyd erhält man 2.7-Dioxy-1.2-dihydro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Syst. Nr. 750) (FUCHS, STIX, *B.* **55**, 661, 667). Bei längerem Erhitzen von 2.7-Dioxy-naphthalin mit 1 Mol Phenylhydrazin-disulfit in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad erhält man 2-Amino-7-oxy-1-[2-amino-phenyl]-naphthalin und 4'-Oxy-[benzo-1'.2':3.4-carbazol] (Formel I) und andere Produkte; bei Anwendung von 2 Mol Phenylhydrazin-disulfit bildet sich [Carbazolo-3'.4':3.4-carbazol] (Formel II) (FUCHS, NISZEL, *B.* **60**, 214). Beim Erhitzen von 2.7-Dioxy-naphthalin mit Phenylhydrazin und $NaHSO_3$ und nachfolgenden Behandeln mit Schwefeldioxyd entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{17}O_4N_3S$ (s. bei Phenylhydrazin, Syst. Nr. 1947) (FUCHS, NISZEL, *B.* **60**, 215). 2.7-Dioxy-naphthalin gibt beim Kochen mit Benzoisonitril in Alkohol [2.7-Dioxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-dianil (PASSERINI, *G.* **54**, 637). Gibt beim Erhitzen mit 4,5 Mol 4-Nitroso-dimethylanilin-hydrochlorid in alkoh. Lösung „Dimeldolablau" (Formel III, Syst. Nr. 4652) (DUTT, *Soc.* **1926**, 1180).

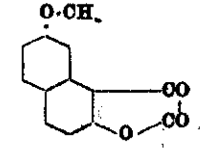
I. (OH, NH) II. (HN, NH) III. ($Cl(CH_3)_2N$:, :$N(CH_3)_2Cl$, O, N, N, O)

Überführung in einen schwarzen, schwefelhaltigen Küpenfarbstoff durch aufeinanderfolgendes Erhitzen mit Aluminiumchlorid und mit Na_2S_2-Lösung: Comp. Nationale de Matières colorantes, D.R.P. 445890; *C.* **1927** II, 1097; *Frdl.* **15**, 811. Verwendung zum Färben von Pelzen: AGFA, D.R.P. 367690, 371232, 371233, 376624; *C.* **1923** II, 632; **1923** IV, 22, 949; *Frdl.* **14**, 1111, 1112, 1113.

Gibt mit Eisenchlorid in konz. Lösung eine himmelblaue, rasch verschwindende Färbung; die entfärbte und verd. Lösung färbt sich auf Zusatz von 1 Tropfen 3%igem Wasserstoffperoxyd erst orangerot, dann braun, bei nachfolgendem Zusatz von Alkali erst olivgrün, dann braun (FUCHS, STIX, *B.* **55**, 667). Farbreaktionen mit Natriumkobalt(III)-nitrit: MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 716.

2-Oxy-7-methoxy-naphthalin, 7-Methoxy-naphthol-(2) $C_{11}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$ (H 986; E I 482). Gibt bei der Hydrierung mit 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz in Äther + Eisessig 2-Oxy-7-methoxy-tetralin und andere Produkte (WINDAUS, *B.* **57**, 1736). Beim Erhitzen mit 40%iger Ammoniumsulfit-Lösung und 25%igem Ammoniak im Autoklaven auf 150—160° entsteht 7-Methoxy-naphthylamin-(2) (W., *B.* **57**, 1735).

2.7-Dimethoxy-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(O\cdot CH_3)_2$ (H 986; E I 482). Liefert bei der Kondensation mit Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 5'-Methoxy-2.3-dioxo-[benzo-1'.2':4.5-cumaran] (s. nebenstehende Formel) und 3.8-Dimethoxy-acenaphthenchinon (STAUDINGER, SCHLENKER, GOLDSTEIN, *Helv.* **4**, 339; vgl. a. LESSER, GAD, *B.* **60**, 245).



2.7-Diisoamyloxy-naphthalin $C_{20}H_{28}O_2 = C_{10}H_6(O\cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthalin durch Kochen mit Isoamylbromid und Natriumisoamylat-Lösung (v. AUWERS, FRÜHLING, *A.* **422**, 195). — Nadeln (aus Benzin). F: 75°. Kp_{13}: 236—237°. $D_4^{88,4}$: 0,9335. $n_\alpha^{88,4}$: 1,5104; $n_D^{88,4}$: 1,5155; $n_\beta^{88,4}$: 1,5307. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2-Oxy-7-benzyloxy-naphthalin, 7-Benzyloxy-naphthol-(2) $C_{17}H_{14}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von 2.7-Dioxy-naphthalin in Methanol mit ca. 1 Mol Benzylchlorid und 1 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur, neben geringen Mengen 2.7-Dibenzyloxy-naphthalin (?) (LESSER, KRANEPUHL, GAD, *B.* **58**, 2124). — Nadeln (aus Methanol). F: 151—152° (korr.).

2.7-Dibenzyloxy-naphthalin (?) $C_{24}H_{20}O_2 = C_{10}H_6(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$(?). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle. F: 141° (korr.) (LESSER, KRANEPUHL, GAD, *B.* **58**, 2124).

2-Oxy-7-acetoxy-naphthalin $C_{12}H_{10}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthalin und ca. 1 Mol Acetanhydrid in verd. Natronlauge bei 50—60° (LESSER, KRANEPUHL, GAD, *B.* **58**, 2122). — Nadeln (aus Methanol). F: 171—172° (korr.). Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Wird durch Wasser oder verd. Natronlauge in der Hitze verseift. Liefert mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung 2.7-Dimethoxy-naphthalin.

1.8-Dibrom-2.7-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Bromierung von 2.7-Dioxy-naphthalin in Eisessig, zuletzt bei Siedetemperatur (SCHOLL, *M.* **42**, 407). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich von 130° an und schmilzt bei 156—158°.

7-Oxy-2-mercapto-naphthalin, 7-Mercapto-naphthol-(2) $C_{10}H_8OS = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot SH$. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 7-Amino-naphthol-(2) mit Kaliumxanthogenat, Verseifung mit alkoh. Natronlauge und Kochen des teilweise in Disulfid übergegangenen Reaktionsprodukts mit Zink und Salzsäure (WATSON, DUTT, *Soc.* **121**, 2416). — Schmilzt bei 60—70°. — Liefert mit diazotiertem Benzidin in alkal. Lösung Diphenyl-4.4'-bis-⟨azo-1⟩-[7-mercapto-naphthol-(2)].

12. ***Derivat eines 2.x-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2$.

Bis-[β-oxy-naphthyl]-selenid $C_{20}H_{14}O_2Se = (HO \cdot C_{10}H_6)_2Se$ (H 987). Ist als Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-selenid (S. 948) erkannt (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3263).

2. Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2$.

1. ***2.4-Dioxy-1-methyl-naphthalin*** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel I.

6-Brom-2-oxy-4-methoxy-1-methyl-naphthalin, 6-Brom-4-methoxy-1-methyl-naphthol-(2) $C_{12}H_{11}O_2Br$, Formel II. *B.* Aus 6-Brom-1-oxy-4-methoxy-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 15). — Nadeln (aus Benzin). F: 143°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, mäßig in Benzin.

I. II. III.

Acetat $C_{14}H_{13}O_3Br = CH_3 \cdot C_{10}H_4Br(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-2-oxy-4-methoxy-1-methyl-naphthalin durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 15). — Nadeln (aus Benzin). F: 125°.

2. ***2.1¹-Dioxy-1-methyl-naphthalin, 2-Oxy-1-oxymethyl-naphthalin, [2-Oxy-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel III (H 988). *B.* Bei der Einw. von 40%iger Formaldehyd-Lösung auf β-Naphthol in 1%iger Natronlauge unter Kühlung (SEN, SARKAR, *Am. Soc.* **47**, 1085). Neben [2-Oxy-naphthyl-(1)]-methansulfonsäure beim Erhitzen von β-Naphthol mit Formaldehyd und Natriumsulfit-Lösung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2510). — F: 193° (Zers.) (CL., Co.). — Gibt mit β-Naphthol in Gegenwart von Zinkchlorid bei 160—180° 1.2;7.8-Dibenzo-xanthen (SEN, SA., *Am. Soc.* **47**, 1089). Kondensiert sich mit Resorcin in Gegenwart von Schwefelsäure (D: 1,84) bei 130—140° zu 6-Oxy-9-[2-oxy-naphthyl-(1)]-fluoron (Formel IV) und 9-[2.4-Dioxy-phenyl]-7.8-benzo-fluoron (Formel V), in Gegenwart von Zinkchlorid bei 160—180° zu 6-Oxy-1.2-benzo-xanthen (Formel VI) (SEN, SA., *Am. Soc.* **47**, 1085, 1089, 1090).

IV. V. VI.

2-Oxy-1-[m-kresoxy-methyl]-naphthalin, 1-[m-Kresoxy-methyl]-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von [2-oxy-naphthyl-(1)]-methansulfonsaurem Natrium mit m-Kresol und verd. Natronlauge auf 140—150° (Höchster Farbw., D.R.P. 426424; *C.* **1926** II, 1229; *Frdl.* **15**, 1292). — Liefert beim Behandeln mit Formaldehyd und Natriumsulfit einen Gerbstoff.

3. ***3-Oxy-1-oxymethyl-naphthalin, [3-Oxy-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel VII.

3-Methoxy-1-oxymethyl-naphthalin, [3-Methoxy-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{12}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von 66%iger Kalilauge auf 3-Methoxy-naphthaldehyd-(1) (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* **1927**, 3102). — Nadeln (aus Wasser). F: 88°.

4. ***4-Oxy-1-oxymethyl-naphthalin, [4-Oxy-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel VIII.

4-Methoxy-1-oxymethyl-naphthalin, [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{12}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 483). Zur Bildung nach MADINAVEITIA, PUYAL (*C.* **1919** III, 789) vgl. SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* **1927**, 3101. — Liefert mit Bromwasserstoff in Benzol 4-Methoxy-1-brommethyl-naphthalin.

5. ***5-Oxy-1-oxymethyl-naphthalin, [5-Oxy-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel IX.

5-Methoxy-1-oxymethyl-naphthalin, [5-Methoxy-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{12}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von 66%iger Kalilauge und einigen Tropfen Alkohol auf 5-Methoxy-naphthaldehyd-(1) (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* **1927**, 3104). — Nadeln (aus Wasser). F: 98°. — Gibt mit Bromwasserstoff in Benzol 5-Methoxy-1-brommethyl-naphthalin.

VII. VIII. IX. X. XI. XII.

6. ***1.4-Dioxy-2-methyl-naphthalin, 2-Methyl-α-naphthohydrochinon*** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel X. *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Methyl-naphthochinon-(1.4) mit überschüssigem Zinn(II)-chlorid in Eisessig (FRIES, LOHMANN, *B.* **54**, 2919). — Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich bei ca. 120° dunkel und schmilzt unscharf bei 160°. Schwer löslich in Benzol, Benzin und Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in Aceton und Alkohol. — Die Lösung in Natronlauge färbt sich an der Luft dunkel. Wird in Eisessig durch Oxydationsmittel wie Eisenchlorid oder Salpetersäure in 2-Methyl-naphthochinon-(1.4) zurückverwandelt. Liefert bei der Chlorierung 2.3-Dichlor-1.4-dioxo-2-methyl-tetralin (Syst. Nr. 673).

Diacetat $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3\cdot C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 1.4-Dioxy-2-methyl-naphthalin (FRIES, LOHMANN, *B.* **54**, 2919). — Prismen (aus Alkohol). F: 113°.

3-Chlor-1.4-dioxy-2-methyl-naphthalin $C_{11}H_9O_2Cl$, Formel XI. *B.* Aus 3-Chlor-2-methyl-naphthochinon-(1.4) oder 2.3-Dichlor-1.4-dioxo-2-methyl-tetralin durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Eisessig (FRIES, LOHMANN, *B.* **54**, 2920). — Schwach rosa Nadeln (aus Benzol). Färbt sich von 130° an dunkel und schmilzt unscharf bei 160°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Benzol, ziemlich schwer in Benzin.

Diacetat $C_{15}H_{13}O_4Cl = CH_3\cdot C_{10}H_4Cl(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 194° (FRIES, LOHMANN, *B.* **54**, 2921).

3-Brom-1.4-dioxy-2-methyl-naphthalin $C_{11}H_9O_2Br$, Formel XII. *B.* Durch Reduktion von 3-Brom-2-methyl-naphthochinon-(1.4) mit Zinn(II)-chlorid oder besser mit Zink und Salzsäure in alkoholisch-ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (FRIES, LOHMANN, *B.* **54**, 2922). — Prismen oder Nadeln (aus Benzol). Färbt sich von 95° an dunkel und verkohlt bei weiterem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol, schwer in Benzin. — Färbt sich an der Luft dunkelviolett.

Diacetat $C_{15}H_{13}O_4Br = CH_3\cdot C_{10}H_4Br(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 209° (FRIES, LOHMANN, *B.* **54**, 2922).

7. ***5.8-Dioxy-1.4-methylen-1.4-dihydro-naphthalin*** $C_{11}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5.8-Dioxo-1.4-methylen-1.4.5.8.9.10-hexahydro-naphthalin, „Cyclopentadienchinon", Syst. Nr. 673.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_2$.

1. ***1-Phenyl-cyclohexadien-(2.4)-diol-(3.5), 5-Phenyl-4.5-dihydro-resorcin*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot HC{<}{CH_2\cdot C(OH) \atop CH:C(OH)}{>}CH$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-cyclohexan-dion-(3.5), Syst. Nr. 673.

2. ***5.8-Dioxy-1.6-dimethyl-naphthalin*** $C_{12}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel.

HO CH₃ / CH₃ / HO

5.8-Diacetoxy-1.6-dimethyl-naphthalin $C_{16}H_{16}O_4 = (CH_3)_2C_{10}H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Eine von WESTENBERG (*R.* **48**, 582) und HEILBRON, WILKINSON (*Soc.* **1930**, 2552) bei der Oxydation von 1.2.5-Trimethyl-naphthalin erhaltene, von HEILBRON, WILKINSON als 5.8-Diacetoxy-1.6-dimethyl-naphthalin angesehene Verbindung (F: 69° bzw. 70—71°) ist als 3.7-Dimethyl-3-acetyl-phthalid (Syst. Nr. 2479) erkannt worden (WIBAUT, WESTENBERG, *R.* **50** [1931], 191; HEILBRON, WILKINSON, *Soc.* **1932**, 2810).

3. ***5.8-Dioxy-1.4-äthylen-1.4-dihydro-naphthalin*** bzw. ***5.8-Dioxo-1.4-äthylen-1.4.5.8.9.10-hexahydro-naphthalin, 5.8-Äthylen-5.8.9.10-tetrahydro-naphthochinon-(1.4),*** Cyclohexadienchinon $C_{12}H_{12}O_2$, Formel I bzw. II.

I. OH, CH, CH, CH₂, CH₂, CH, CH, OH

II. HC, CO, CH, CH, CH, CH₂, CH₂, HC, CO, CH, CH, CH

a) Oxy-Form, 5.8-Dioxy-1.4 äthylen 1.4 dihydro naphthalin (Formel I). *B.* Beim Behandeln von 5.8-Dioxo-1.4-äthylen-1.4.5.8.9.10-hexahydro-naphthalin (Cyclohexadienchinon, Syst. Nr. 673) mit Bromwasserstoff in Eisessig (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2347, 2365). — Krystalle (aus Benzol). F: 178°. — Beim Durchleiten von Wasserdampf durch die Suspension in wäßr. Eisenchlorid-Lösung entsteht 5.8-Dioxo-1.4-äthylen-1.4.5.8-tetrahydro-naphthalin (Syst. Nr. 674).

b) Oxo-Form, 5.8-Dioxo-1.4-äthylen-1.4.5.8-hexahydro-naphthalin (Formel II) s. Syst. Nr. 673.

Diacetat $C_{16}H_{16}O_4 = C_{12}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5.8-Dioxo-1.4-äthylen-1.4.5.8.9.10-hexahydro-naphthalin beim Kochen mit Acetanhydrid (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2364). — Krystalle (aus Essigester). F: 164°.

4. 4.1²-Dioxy-1-propyl-naphthalin, 4-Oxy-1-[β-oxy-propyl]-naphthalin $C_{13}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.

CH₂·CH(OH)·CH₃ / OH

4-Methoxy-1-[γ-chlor-β-oxy-propyl]-naphthalin $C_{14}H_{15}O_2Cl = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Epichlorhydrin und [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-magnesiumbromid in Äther (FOURNEAU, TRÉFOUEL, *Bl.* [4] **43**, 456). — $Kp_{0,2}$: 180°. — Gibt mit alkoh. Natronlauge γ-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propylenoxyd.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{16}O_2$.

1. ***[α.β-Dioxy-isobutyl]-naphthalin, α.α-Dimethyl-α'-naphthyl-(1)-äthylenglykol*** $C_{14}H_{16}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol α-Naphthylglykolsäure-methylester mit 6 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther (MCKENZIE, DENNLER, *Soc.* **1926**, 1601). — Prismen (aus Petroläther). F: 81,5—82°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung. — Wird durch Behandlung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure oder durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in Isopropyl-α-naphthyl-keton übergeführt.

2. ***9.10-Dioxy-1.2.3.4.5.8-hexahydro-anthracen, 1.2.3.4.5.8-Hexahydro-anthrahydrochinon*** $C_{14}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrahydrochinon bei der Hydrierung von Anthrachinon in Gegenwart von kolloidalem Platin in Eisessig-Salzsäure bei 60—70° und 3 Atm. Überdruck (SKITA, *B.* **58**, 2688, 2695; D.R.P. 461232; *Frdl.* **16**, 658). Bei der Reduktion von 1.2.3.4.5.8-Hexahydro-anthrachinon mit Zinn(II)-chlorid und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (SKITA, *B.* **58**, 2695; D.R.P. 461232). — Nadeln (aus Alkohol unter Zusatz von Zinn(II)-chlorid und Salzsäure). F: 229—230°. — Oxydiert sich in feuchtem Zustand leicht.

OH, HC, CH₂, CH₂, CH₂, HC, CH₂, CH₂, CH₂, OH

Diacetat $C_{18}H_{20}O_4 = C_{14}H_{14}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 1.2.3.4.5.8-Hexahydro-anthrahydrochinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SKITA, *B.* **58**, 2695; D.R.P. 461232; *Frdl.* **16**, 658). Aus 1.2.3.4.5.8-Hexahydro-anthrachinon durch gleichzeitige Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und Acetylierung mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SKITA, *B.* **60**, 2526). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215—216° (SK., *B.* **60**, 2527).

3. ***9.10-Dioxy-1.2.3.4.9.10-hexahydro-anthracen, 1.2.3.4.9.10-Hexahydro-anthrahydrochinon*** $C_{14}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

Diacetat $C_{18}H_{20}O_4 = C_{14}H_{14}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon mit überschüssigem Zinkstaub und Eisessig und nachfolgende Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SKITA, *B.* **58**, 2695). — Bläulichweiße Prismen (aus Alkohol). F: 212°. Die Lösung fluoresciert stark blauviolett. — Wird in alkoh. Lösung durch Kochen mit Natronlauge verseift; die entstandene dunkelrote Lösung wird beim Ansäuern mit Essigsäure farblos und scheidet auf Zusatz von Wasser weiße Krystalle aus, die in alkoh. Lösung beim Einleiten von Sauerstoff wieder 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon geben. [M. ILBERG]

8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$.

1. ***2.2'-Dioxy-diphenyl, o.o-Diphenol*** $C_{12}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 989; E I 484). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: KUBOTA, FUJIMURA, AKASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **2**, 191; *C.* **1925** II, 469; vgl. TSUZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 82 Anm. 1; *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 304 Anm. 6; *C.* **1927** I, 2651. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter Druck bei ca. 230° 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-diphenylenoxyd, 1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) und andere Produkte (v. BRAUN, *B.* **55**, 3764; vgl. J. D. RIEDEL, D.R.P. 373850; *C.* **1924** I, 2931; *Frdl.* **14**, 461). Bei der Einw. von Äthylnitrat auf 2.2'-Dioxy-diphenyl in konz. Schwefelsäure unterhalb 0° entsteht 3.5.3'.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl (RAUDNITZ, *B.* **60**, 742). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid Diphenylensulfid (LANGE, WIDMANN, WENNERBERG, D.R.P. 330833; *C.* **1921** II, 265; *Frdl.* **13**, 262). Reagiert mit 2 Mol Benzilsäure bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig oder von Zinn(IV)-chlorid in Benzol unter Bildung von 6.6'-Dioxy-3.3'-bis-[α-carboxy-benzhydryl]-diphenyl (BISTRZYCKI, NIEDERBERGER, *Helv.* **11**, 263).

2.2'-Dimethoxy-diphenyl, o.o-Dianisol $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 989; E I 484). *B.* Neben 2.2'-Dimethoxy-diphenyltellurid bei der Einw. von Tellurdibromid auf 2-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther (LEDERER, *B.* **53**, 713). — Krystalle (aus Xylol). F: 154—155° (L.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: TSUZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 82 Anm. 1; *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 304 Anm. 6; *C.* **1927** I, 2651; vgl. KUBOTA, FUJIMURA, AKASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **2**, 191; *C.* **1925** II, 469. Dipolmoment $\mu\times10^{18}$: 1,5 (verd. Lösung; Benzol) (BRETSCHER, *Helv. phys. Acta* **2**, 263; *C.* **1929** II, 2155). Leicht löslich in heißem Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (L.). — Liefert mit Äthylnitrat in konz. Schwefelsäure unterhalb 0° 3.5.3'.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl (RAUDNITZ, *B.* **60**, 742).

2.2'-Diäthoxy-diphenyl, o.o-Diphenetol $C_{16}H_{18}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 989). *B.* Aus 2.2'-Dioxy-diphenyl durch Kochen mit Äthyljodid und alkoh. Natronlauge (v. AUWERS, FRÜHLING, *A.* **422**, 222). — F: 34—36°. $D_4^{47,4}$: 1,0430. $n_\alpha^{47,4}$: 1,5548; $n_D^{47,4}$: 1,5602; $n_\beta^{47,4}$: 1,5760; $n_\gamma^{47,4}$: 1,5901.

2.2'-Diacetoxy-diphenyl, o.o-Diphenol-diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 989). Dipolmoment $\mu\times10^{18}$: 2,1 (verd. Lösung; Benzol) (BRETSCHER, *Helv. phys. Acta* **2**, 263; *C.* **1929** II, 2155).

3.5.3'.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_6O_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel (H 990). *B.* Aus 2.2'-Dioxy-diphenyl und Äthylnitrat in konz. Schwefelsäure unterhalb 0° (RAUDNITZ, *B.* **60**, 742). Aus 3.5.3'.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) in Eisessig (R.). — Grüngelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 248—249°.

3.5.3'.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl $C_{14}H_{10}O_{10}N_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$ (E I 485). *B.* Aus 2.2'-Dimethoxy-diphenyl und Äthylnitrat in konz. Schwefelsäure unterhalb 0° (RAUDNITZ, *B.* **60**, 742). Aus 3.5.3'.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl und Diazomethan in Äther + Aceton (BORSCHE, FESKE, *B.* **60**, 1220). — Existiert in zwei Formen; man erhält durch Krystallisation aus Aceton oder Alkohol die niedrigerschmelzende Form (F: 179°), die bei kurzem Erhitzen auf 184—186° in die höherschmelzende

Form (F: 191°) übergeht (VAN ALPHEN, *B.* **64** [1931], 1819; vgl. R., *B.* **60**, 742; **61**, 246; B., F.). — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) in Eisessig 3.5.3′.5′-Tetranitro-2.2′-dioxy-diphenyl (R., *B.* **60**, 742).

2.2′-Dimercapto-diphenyl, Diphenylen-(2.2′)-dimercaptan $C_{12}H_{10}S_2 = HS\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SH$. *B.* Bei der Reduktion von Diphenyl-disulfonsäure-(2.2′)-dichlorid mit Zinkstaub und Salzsäure (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1145). — Nadeln von angenehmem Geruch. F: 78—79°. Mit Wasserdampf wenig flüchtig. — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Eisen(III)-chlorid in warmem Alkohol Diphenylen-(2.2′)-disulfid (Syst. Nr. 2676). Gibt mit Benzaldehyd in alkoh. Salzsäure Benzaldehyd-diphenylen-(2.2′)-mercaptal (Formel I). Beim allmählichen Eintragen einer Lösung von Phosgen in Toluol in die alkal. Lösung entsteht Diphenylen-(2.2′)-dithiocarbonat (Formel II).

2.2′-Bis-methylmercapto-diphenyl, Diphenylen-(2.2′)-bis-methylsulfid $C_{14}H_{14}S_2 = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Jod-thioanisol mit Kupferpulver auf 250° (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] **107**, 371). Beim Methylieren von 2.2′-Dimercapto-diphenyl in alkal. Lösung (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1146). — Krystalle (aus Alkohol). F: 155° (BA., SM.), 158,5° (BR., ST.). Schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol (BR., ST.).

2.2′-Bis-carboxymethylmercapto-diphenyl, Diphenylen-(2.2′)-bis-thioglykolsäure $C_{16}H_{14}O_4S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2.2′-Dimercapto-diphenyl mit chloressigsaurem Natrium in alkal. Lösung (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1146). — Tafeln (aus Alkohol und Wasser). F: 201—202°.

I. (S, S, CH·C_6H_5) II. (S, S, CO) III. (CH_3·S, S·CH_3, Cl, Cl) IV. (HO·, OH)

5.5′-Dichlor-2.2′-bis-methylmercapto-diphenyl $C_{14}H_{12}Cl_2S_2$, Formel III. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2-jod-thioanisol mit Kupferpulver auf 260—280° (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 10). — Tafeln (aus Xylol oder Benzol). F: 160°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Benzol und Xylol.

2. ***2.4′-Dioxy-diphenyl, o.p-Diphenol*** $C_{12}H_{10}O_2$, Formel IV (H 990; E I 485). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: KUBOTA, FUJIMURA, AKASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **2**, 191; *C.* **1925** II, 469.

V. (OH, ·OH) VI. (HO, OH) VII. (C_6H_4, CO, C, O, HO, OH) VIII. (CH_3·O, O·CH_3, ·Cl)

3. ***3.4-Dioxy-diphenyl, 4-Phenyl-brenzcatechin*** $C_{12}H_{10}O_2$, Formel V (vgl. H 990). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der alkal. Lösung: KUBOTA, FUJIMURA, AKASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **2**, 191; *C.* **1925** II, 469.

4. ***3.3′-Dioxy-diphenyl, m.m-Diphenol*** $C_{12}H_{10}O_2$, Formel VI (H 991; E I 485). Liefert beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf 200° [2.2′-Dioxy-diphenyl]-phthalein (Formel VII; Syst. Nr. 2540) (DUTT, *Soc.* **1926**, 1182).

3.3′-Dimethoxy-diphenyl, m.m-Dianisol $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 991). *B.* Neben 4-Chlor-3.3′-dimethoxy-diphenyl und 4.4′-Dichlor-3.3′dimethoxy-diphenyl beim Behandeln von diazotiertem o-Dianisidin mit Alkohol in salzsaurer Lösung, zweckmäßig bei Gegenwart von Kupferpulver (GOTTLIEB-BILLROTH, *Am. Soc.* **49**, 484). — E: 35,5° [1]). Kp_{15}: 211—220°. — Liefert beim Kochen mit Arsentrichlorid 5.5′(?)-Dimethoxy-diphenylen-2.2′)-arsenchlorid (Syst. Nr. 4720).

4-Chlor-3.3′-dimethoxy-diphenyl $C_{14}H_{13}O_2Cl$, Formel VIII. *B.* s. im Artikel 3.3′-Dimethoxy-diphenyl. — Krystalle. F: 74° (GOTTLIEB-BILLROTH, *Am. Soc.* **49**, 484). Kp_{15}: 220° bis 225°. Sehr leicht löslich in heißem Äther, Aceton, Ligroin und Alkohol, löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig.

[1]) Eine höherschmelzende, stabile Modifikation (F: 42—42,5°) wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von ADAMS, KORNBLUM (*Am. Soc.* **63** [1941], 194; K., *Org. Synth.* **21** [1941], 30) beschrieben.

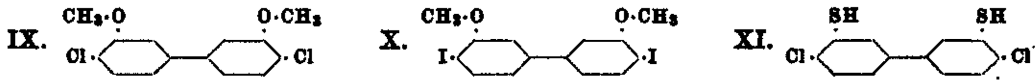
4.4'-Dichlor-3.3'-dimethoxy-diphenyl $C_{14}H_{12}O_2Cl_2$, Formel IX. *B.* s. im Artikel 3.3'-Dimethoxy-diphenyl. — Krystalle (aus Alkohol, Ligroin oder Eisessig). F: 130° (GOTTLIEB-BILLROTH, *Am. Soc.* **49**, 484). Kp_{15}: 225—231°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in kaltem Äther, Chloroform und Aceton.

4.4'-Dijod-3.3'-dimethoxy-diphenyl $C_{14}H_{12}O_2I_2$, Formel X. *B.* Aus diazotiertem o-Dianisidin und Kaliumjodid auf dem Wasserbad (PFEIFFER, SCHMITZ, INOUE, *J. pr.* [2] **121**, 75). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 181,5—183°. Löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

3.3'-Dimethoxy-diphenyl-bis-jodidchlorid-(4.4') $C_{14}H_{12}O_2Cl_4I_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(ICl_2)\cdot C_6H_3(ICl_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Dijod-3.3'-dimethoxy-diphenyl und Chlor in kaltem Chloroform (PFEIFFER, SCHMITZ, INOUE, *J. pr.* [2] **121**, 75). — Grünlichgelbes Pulver. F: 109—110° (Zers.).

3.3'-Dimercapto-diphenyl, Diphenylen-(3.3')-dimercaptan $C_{12}H_{10}S_2 = HS\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SH$. *B.* Bei der Reduktion von Diphenyl-disulfonsäure-(3.3')-dichlorid mit Zinkstaub und Salzsäure (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1147). — Nicht rein erhalten. Blaßgelbe, viscose Flüssigkeit. — Gibt beim Behandeln mit Oxydationsmitteln ein in organischen Lösungsmitteln unlösliches amorphes Produkt.

3.3'-Bis-methylmercapto-diphenyl, Diphenylen-(3.3')-bis-methylsulfid $C_{14}H_{14}S_2 = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 50° (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1147).



4.4'-Dichlor-3.3'-dimercapto-diphenyl $C_{12}H_8Cl_2S_2$, Formel XI. *B.* Bei der Reduktion von 4.4'-Dichlor-diphenyl-disulfonsäure-(3.3')-dichlorid mit Zinkstaub und Salzsäure (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1147). — Flüssigkeit. — Gibt beim Behandeln mit Eisen(III)-chlorid oder Wasserstoffperoxyd ein in organischen Lösungsmitteln unlösliches amorphes Produkt.

4.4'-Dichlor-3.3'-bis-methylmercapto-diphenyl $C_{14}H_{12}Cl_2S_2 = CH_3\cdot S\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot S\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 130° (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1148).

5. ***4.4'-Dioxy-diphenyl, p.p-Diphenol*** $C_{12}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 991; E I 485). *B.* Aus 4-Brom-phenol durch Hydrierung bei Gegenwart von palladiniertem Calciumcarbonat in 5%iger methylalkoholischer Kalilauge (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **62**, 2618). Beim Kochen der Verbindung von Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') mit Blei-(IV)-chlorid mit Wasser (CHATTAWAY, GARTON, PARKES, *Soc.* **125**, 1986). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von Phenylmagnesiumbromid in Äther durch Sauerstoff und nachfolgenden Zersetzung mit Eis und verd. Salzsäure (PORTER, STEEL, *Am. Soc.* **42**, 2652). — F: 270° (HUNTER, WOOLLETT, *Am. Soc.* **43**, 149), 272° (CH., G., P.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: LIFSCHITZ, Mitarb., *R.* **43**, 275; KUBOTA, FUJIMURA, AKASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **2**, 191; *C.* **1925** II, 469; TSUZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 82; *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 304; *C.* **1927** I, 2651; der Lösung in alkoh. Alkalilauge: L., Mitarb. — Liefert beim Behandeln mit 4 Mol Brom in kaltem Pyridin und Kochen des entstandenen grünschwarzen Niederschlags mit alkoh. Bromwasserstoffsäure 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenyl; verwendet man statt 4 Mol 5 Mol Brom, so entsteht beim Kochen des erhaltenen grünen Niederschlags mit alkoh. Bromwasserstoffsäure 5.5'-Dibrom-4.4'-dioxy-diphenylen-(3.3')-dipyridiniumbromid (Syst. Nr. 3051) (BARNETT, COOK, DRISCOLL, *Soc.* **123**, 509, 517).

4.4'-Dimethoxy-diphenyl, p.p-Dianisol $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 991; E I 486). *B.* Aus 4-Jod-anisol durch Hydrierung bei Gegenwart von palladiniertem Calciumcarbonat in 5%iger methylalkoholischer Kalilauge (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **62**, 2618). Beim Kochen von 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid mit Silberbromid in Benzol + Äther (GARDNER, BORGSTROM, *Am. Soc.* **51**, 3376). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172—173° (BRETSCHER, *Helv. phys. Acta* **1**, 358; *C.* **1929** I, 725), 175° (BUSCH, SCH.). Dipolmoment $\mu\times10^{18}$: 1,52 (verd. Lösung; Benzol) (BR.).

4.4'-Diäthoxy-diphenyl, p.p-Diphenetol $C_{16}H_{18}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 992). F: 176,5—177,5° (korr.) (WEISSBERGER, WILLIAMS, *Ph. Ch.* [B] **3**, 369). Dipolmoment $\mu\times10^{18}$: 1,9 (verd. Lösung; Benzol) (WI., *Phys. Z.* **29**, 684; WI., WEI., *Am. Soc.* **50**, 2335; *Ph. Ch.* [B] **3**, 371).

4.4'-Diacetoxy-diphenyl, p.p-Diphenol-diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 992). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 162,5—163,5° (korr.) (WEISSBERGER, WILLIAMS, *Ph. Ch.* [B] **3**, 369). Dipolmoment $\mu\times10^{18}$: 1,9 (verd. Lösung; Benzol) (WI., *Phys. Z.* **29**, 684; WEI., WI.).

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_6O_2Br_4$, Formel I (H 992; E I 486). *B.* s. im Artikel p.p-Diphenol, S. 962. — F: 269° (HUNTER, WOOLLETT, *Am. Soc.* **43**, 149).

3.3'-Dinitro-4.4'-diäthoxy-diphenyl $C_{16}H_{16}O_6N_2$, Formel II (H 992). *B.* Beim Erhitzen von 4-Jod-2-nitro-phenetol mit Kupferpulver auf 185—220° (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **123**, 2051). — Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). F: 192—193°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 160—170° 3.3'-Dinitro-benzidin.

Br Br / HO·⟨⟩—⟨⟩·OH / Br Br — I.

O_2N NO_2 / $C_2H_5\cdot O\cdot$⟨⟩—⟨⟩$\cdot O\cdot C_2H_5$ — II.

O_2N NO_2 / HO·⟨⟩—⟨⟩·OH / O_2N NO_2 — III.

3.3'-Dinitro-4.4'-diphenoxy-diphenyl $C_{24}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Dibrom-3.3'-dinitro-diphenyl mit Phenol und Kaliumhydroxyd (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2048). — Gelbes krystallinisches Pulver (aus Eisessig). F: 139—140°. — Liefert mit Piperidin bei 100° 3.3'-Dinitro-4.4'-dipiperidino-diphenyl (Syst. Nr. 3038) (LE F., SAUNDERS, T., *Soc.* **1927**, 1169).

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_6O_{10}N_4$, Formel III (H 992; E I 486). *B.* Beim Erhitzen von 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dimethoxy-diphenyl oder 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-diäthoxy-diphenyl mit alkoh. Dimethylamin-Lösung im Rohr auf 100° (VAN ROMBURGH, *R.* **41**, 40). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 223°.

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dimethoxy-diphenyl $C_{14}H_{10}O_{10}N_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Dimethoxy-diphenyl beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) (VAN ROMBURGH, *R.* **41**, 40). — Fast farblose Nadeln (aus konz. Salpetersäure). F: 242°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Dimethylamin-Lösung im Rohr auf 100° 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dioxy-diphenyl und sehr geringe Mengen N.N.N'.N'-Tetramethyl-3.5.3'.5'-tetranitro-benzidin.

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-diäthoxy-diphenyl $C_{16}H_{14}O_{10}N_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.4'-Diäthoxy-diphenyl beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) (VAN ROMBURGH, *R.* **41**, 40). — Fast farblose Nadeln. F: 256—257°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Dimethylamin-Lösung im Rohr auf 100° 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dioxy-diphenyl.

4.4'-Dimercapto-diphenyl, Diphenylen-(4.4')-dimercaptan $C_{12}H_{10}S_2 = HS\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SH$ (H 993; E I 486). *B.* Bei der Reduktion von Diphenyl-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid mit Zinkstaub und Salzsäure (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1148). — Reagiert mit Nitrosylchlorid unter Bildung von Diphenylen-(4.4')-bis-thionitrit (RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1313).

4.4'-Bis-methylmercapto-diphenyl, Diphenylen-(4.4')-bis-methylsulfid $C_{14}H_{14}S_2 = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$ (H 993; E I 486). *B.* Beim Erhitzen von 4-Jod-thioanisol mit Kupferpulver auf 150° (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] **107**, 361 Anm. 5). — Blättchen. F: 185°.

4.4'-Bis-nitrosomercapto-diphenyl, Diphenylen-(4.4')-bis-thionitrit $C_{12}H_8O_2N_2S_2 = ON\cdot S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot S\cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf Diphenylen-(4.4')-dimercaptan (RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1313). — Unbeständige tiefgrüne Masse.

3.3'-Dinitro-4.4'-dirhodan-diphenyl $C_{14}H_6O_4N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. Die von CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT (*Soc.* **103**, 2083) als Tetranitro-dirhodan-benzerythren (E I **6**, 522) aufgefaßte Verbindung ist nicht ganz reines 3.3'-Dinitro-4.4'-dirhodan-diphenyl gewesen (HODGSON, HOLT, *Soc.* **1934**, 1432). Das Mol.-Gew. ist in Naphthalin kryoskopisch bestimmt (H., H.). — Gelbe Krystallaggregate (aus Nitrobenzol). F: 307° (H., H.).

NO_2 NO_2 / NC·S·⟨⟩·⟨⟩·S·CN

2. Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_2$.

1. ***2.3-Dioxy-diphenylmethan, 3-Benzyl-brenzcatechin*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Oxy-3-methoxy-diphenylmethan, 6-Methoxy-2-benzyl-phenol, 3-Benzyl-guajacol $C_{14}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel (vgl. H 995). *B.* Neben überwiegenden Mengen Guajacol-benzyläther bei der Einw. von Benzylchlorid auf Guajacol-natrium in Benzol oder Toluol (CLAISEN, *Z. ang. Ch.* **36**, 478; *A.* **442**, 244). — Nadeln (aus Ameisensäure). F: 38°. Kp_{18}: 195°. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelblaue bis dunkelgrüne Färbung.

HO O·CH / ⟨⟩·CH_2·⟨⟩

2. ***2.4-Dioxy-diphenylmethan, 4-Benzyl-resorcin*** $C_{13}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Benzylchlorid auf Resorcin in Gegenwart von Zink in Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur (BAKUNIN, ALFANO, *G.* **37** II [1907], 250; vgl. SKRAUP, BÖHM, *B.* **59**, 1011). Aus Resorcin und Benzylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol (KLARMANN, *Am. Soc.* **48**, 792). Bei der Reduktion von 2.4-Dioxy-benzophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (KL., *Am. Soc.* **48**, 793). — Krystalle (aus Benzol), Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 76—77° (KL.), 74—76° (B., A.). Kp_{12}: 210—215° (KL.). — Bei der Einw. der berechneten Menge Sulfurylchlorid in Äther unter Kühlung entsteht 5-Chlor-2.4-dioxy-diphenylmethan (KL., v. WOWERN, *Am. Soc.* **51**, 609). Analog verläuft die Reaktion mit Brom unter Bildung von 5-Brom-2.4-dioxy-diphenylmethan (KL., v. W.). Einw. von Kohlendioxyd auf 2.4-Dioxy-diphenylmethan in Gegenwart von Natriumäthylat bei 120—130°: HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 464529; *C.* **1928** II, 1487; *Frdl.* **16**, 2900. — Bactericide und toxische Wirkung: KL.; KL., v. W., *Am. Soc.* **51**, 606, 610.

2.4-Dimethoxy-diphenylmethan, 4-Benzyl-resorcin-dimethyläther $C_{15}H_{16}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf 4-Benzyl-resorcin in 10%iger Natronlauge bei 80° (SKRAUP, BÖHM, *B.* **59**, 1011). — Öl. Kp_{12}: 188—190°. — Reagiert mit diazotiertem 2.4-Dinitro-anilin in Eisessig unter Bildung von 2.4-Dimethoxy-benzophenon-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (Syst. Nr. 2068).

5-Chlor-2.4-dioxy-diphenylmethan, 6-Chlor-4-benzyl-resorcin $C_{13}H_{11}O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim allmählichen Eintragen der berechneten Menge Sulfurylchlorid in eine Lösung von 2.4-Dioxy-diphenylmethan in Äther unter Kühlung (KLARMANN, v. WOWERN, *Am. Soc.* **51**, 609). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 122° (unkorr.). — Bactericide Wirkung: KL., v. W.

4'-Chlor-2.4-dioxy-diphenylmethan $C_{13}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Bei der Einw. von 4-Chlor-benzylchlorid auf Resorcin in Nitrobenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, zuletzt bei 74° (KLARMANN, v. WOWERN, *Am. Soc.* **51**, 608). Bei der Reduktion von 4'-Chlor-2.4-dioxy-benzophenon mit amalgamiertem Zink und 10%iger Salzsäure (KL., v. W., *Am. Soc.* **51**, 609). — Nadeln (aus Wasser). F: 80,4° (unkorr.). — Bactericide Wirkung: KL., v. W.

5-Brom-2.4-dioxy-diphenylmethan, 6-Brom-4-benzyl-resorcin $C_{13}H_{11}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge Brom auf 2.4-Dioxy-diphenylmethan in Äther unter Kühlung (KLARMANN, v. WOWERN, *Am. Soc.* **51**, 609). — F: 122,4° (unkorr.). — Bactericide Wirkung: KL., v. W.

4'-Brom-2.4-dioxy-diphenylmethan $C_{13}H_{11}O_2Br = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4'-Brom-2.4-dioxy-benzophenon mit amalgamiertem Zink und 10%iger Salzsäure (KLARMANN, v. WOWERN, *Am. Soc.* **51**, 609). — F: 96° (unkorr.). — Bactericide Wirkung: KL., v. W.

3. ***2.5-Dioxy-diphenylmethan, 2-Benzyl-hydrochinon*** $C_{13}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel.

2-Oxy-5-methoxy-diphenylmethan, 2-Benzyl-hydrochinon-4-methyläther $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)^2(O\cdot CH_3)^5$. *B.* Aus Hydrochinon-monomethyläther und Benzylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid bei 100° (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 559). — Krystalle (aus Ligroin). F: 77°. Kp_{10}: 200°.

4. ***4.4'-Dioxy-diphenylmethan, 4.4'-Methylen-di-phenol*** $C_{13}H_{12}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 995; E I 488). Zur Bildung aus Phenol und Formaldehyd in Gegenwart von verd. Salzsäure vgl. noch VAN VOORHOUT, *Chem. Weekb.* **17**, 3; *C.* **1920** II, 340; TRAUBENBERG, *Z. ang. Ch.* **36**, 515. — F: 160,2° (VAN V.). — Behandelt man 4.4'-Dioxy-diphenylmethan mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart eines wismuthaltigen Nickelkatalysators unter Druck bei ca. 160°, so entstehen p-Kresol und Phenol (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D.R.P. 479352; *Frdl.* **16**, 2884); beim Behandeln mit 7 Mol Wasserstoff in Gegenwart eines kupfer-, kobalt- und manganhaltigen Nickelkatalysators unter Druck bei etwa 170° erhält man trans-1-Methyl-cyclohexanol-(4) und Cyclohexanol (SCH.-K. A.-G., D.R.P. 492579; *Frdl.* **16**, 2883). Überführung in eine gerbend wirkende Sulfonsäure durch Einw. von Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol: BASF, D.R.P. 409984; *Frdl.* **14**, 582.

4.4'-Dimethoxy-diphenylmethan, 4.4'-Methylen-di-anisol $C_{15}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 995). *B.* Aus Anisol und α.α'-Dichlor-dimethyläther in Gegenwart von Zinkchlorid (STEPHEN, SHORT, GLADDING, *Soc.* **117**, 513). Beim Erwärmen von

Anisol mit 4-Methoxy-benzylchlorid (STE., SH., GL.). Bei der Hydrierung von 4.4'-Dimethoxy-benzhydrol oder 4.4'-Dimethoxy-benzophenon in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Aceton (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 302). Beim Erhitzen von Bis-[4-methoxy-phenyl]-ketazin (E I **8**, 641) mit überschüssigem Hydrazin auf 200° (STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44** [1911], 2210). — Blättchen (aus Methanol). F: 51—52,5° (STR., GR.), 47—48° (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **29**, 454).

α-Chlor-4.4'-dimethoxy-diphenylmethan, 4.4'-Dimethoxy-diphenylchlormethan, 4.4'-Dimethoxy-benzhydrylchlorid $C_{15}H_{15}O_2Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4.4'-Dimethoxy-benzhydrol mit Thionylchlorid in Toluol (BERGMANN, HERVEY, *B.* **62**, 915) oder mit Chlorwasserstoff in Benzol bei Gegenwart von Calciumchlorid (STRAUS, DÜTZMANN, *J. pr.* [2] **103**, 47). — Krystalle (aus Petroläther oder Essigester). F: 82—82,5° (ST., D.), 83—84° (unkorr.) (B., H.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther; löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd sehr rasch mit gelbroter Farbe und rotem Dichroismus (ST., D.). Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: ST., D.

α.α-Dichlor-4.4'-dimethoxy-diphenylmethan, 4.4'-Dimethoxy-diphenyldichlormethan, 4.4'-Dimethoxy-benzophenonchlorid $C_{15}H_{14}O_2Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CCl_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (E I 488). Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). Außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit (STRAUS, DÜTZMANN, *J. pr.* [2] **103**, 46). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit dunkelroter, bei größerer Verdünnung mit hellroter Farbe (gelbroter Dichroismus). Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd: ST., D.

5. ***x-Dioxy-diphenylmethan*** $C_{13}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Kondensation von 2 Mol Phenol mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure (TRAUBENBERG, *Z. ang. Ch.* **36**, 515). — Krystallinisch. F: 115°.

6. ***2.α-Dioxy-diphenylmethan, 2-Oxy-diphenylcarbinol, 2-Oxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Oxy-2-methoxy-diphenylmethan, 2-Methoxy-benzhydrol $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 998). *B.* Bei der Reduktion von 2-Methoxy-benzophenon mit Zinkstaub in alkal. Lösung (KAHIL, NIERENSTEIN, *Am. Soc.* **46**, 2557). — F: 141°.

7. ***4.α-Dioxy-diphenylmethan, 4-Oxy-diphenylcarbinol, 4-Oxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Oxy-4-methoxy-diphenylmethan, 4-Methoxy-benzhydrol $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 998; E I 489). *B.* Beim Kochen von 4-Methoxy-benzophenon mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge (NORRIS, BLAKE, *Am. Soc.* **50**, 1811). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 59—60° (N., BL.). — Liefert mit Malonsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbad β-Phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-isobernsteinsäure (BAILLON, *A. ch.* [9] **15**, 63), beim Erhitzen auf 115—120° β-Phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure (FOSSE, *A. ch.* [9] **13**, 106).

α-Oxy-4-äthoxy-diphenylmethan, 4-Äthoxy-benzhydrol $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Äthoxy-benzophenon durch mehrtägiges Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 100° oder durch Einw. von 8%igem Natriumamalgam und Alkohol (MONTAGNE, *R.* **39**, 345). Beim Erwärmen von 4'-Brom-4-äthoxy-benzhydrol mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge (M., *R.* **39**, 494). Wurde ferner aus 2'-Brom- und 4'-Brom-4-äthoxy-benzophenon durch Erwärmen mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge, aus 2'-Brom-, 3'-Brom- und 4'-Jod-4-äthoxy-benzophenon beim Erwärmen mit 8%igem Natriumamalgam und Alkohol erhalten (M., *R.* **39**, 356, 489; **41**, 717). — Nadeln (aus Petroläther). F: 40,75° (korr.) (M., *R.* **39**, 345; **41**, 717).

α-Oxy-4-phenoxy-diphenylmethan, 4-Phenoxy-benzhydrol $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Phenoxy-benzophenon mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge (NORRIS, BLAKE, *Am. Soc.* **50**, 1811). — Krystalle (aus Äther). F: 75°.

4.4'-Bis-[α-oxy-benzyl]-diphenyläther $C_{26}H_{22}O_3 = [C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4]_2O$. *B.* In geringer Menge durch Reduktion von 4.4'-Dibenzoyl-diphenyläther mit Natrium in Isoamylalkohol (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **117**, 354). — Nadeln. F: 136°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

4'-Chlor-α-oxy-4-äthoxy-diphenylmethan, 4'-Chlor-4-äthoxy-benzhydrol $C_{15}H_{15}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4'-Chlor-4-äthoxy-benzophenon durch anhaltendes Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 100°, neben 4.4'-Diäthoxy-benzophenon (MONTAGNE, *R.* **39**, 346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 69,5° (korr.).

3-Brom-α-oxy-4-äthoxy-diphenylmethan, 3-Brom-4-äthoxy-benzhydrol $C_{15}H_{15}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-4-äthoxy-benzophenon mit alkoh. Kalilauge auf 100° (MONTAGNE, *R.* 41, 714). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-4-äthoxy-benzophenon mit alkoh. Kalilauge auf 100° (M., *R.* 41, 716). — Krystalle (aus Petroläther). F: 85° (korr.).

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(Br) \cdot O \cdot C_2H_5$

3'-Brom-α-oxy-4-äthoxy-diphenylmethan, 3'-Brom-4-äthoxy-benzhydrol $C_{15}H_{15}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3'-Brom-4-äthoxy-benzophenon mit alkoh. Kalilauge auf ca. 100° (MONTAGNE, *R.* 41, 718). — Nadeln (aus Petroläther). F: 43° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol.

4'-Brom-α-oxy-4-äthoxy-diphenylmethan, 4'-Brom-4-äthoxy-benzhydrol $C_{15}H_{15}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4'-Brom-4-äthoxy-benzophenon durch anhaltendes Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 100°, neben 4.4'-Diäthoxy-benzophenon (MONTAGNE, *R.* 39, 348). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80,5° (korr.) (M., *R.* 39, 348). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad 4-Äthoxy-benzhydrol (M., *R.* 39, 494).

3.5-Dibrom-α-oxy-4-äthoxy-diphenylmethan, 3.5-Dibrom-4-äthoxy-benzhydrol $C_{15}H_{14}O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-4-äthoxy-benzophenon mit alkoh. Kalilauge auf 100° (MONTAGNE, *R.* 41, 716). — Nadeln (aus Petroläther). F: 81,75° (korr.). — Spaltet beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge nur Spuren von Halogen ab.

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(Br)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$

4.4'-Bis-[α-oxy-benzyl]-diphenylselenid $C_{26}H_{22}O_2Se = [C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4]_2Se$. *B.* Aus 4.4'-Dibenzoyl-diphenylselenid beim Kochen mit Zinkstaub und methylalkoholischer Natronlauge (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] 124, 117). — Krystalle (aus Methanol). F: 113° bis 114°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_2$.

1. ***2.4-Dioxy-dibenzyl, 1-Phenyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-äthan, 4-β-Phenäthyl-resorcin*** $C_{14}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von [2.4-Dioxy-phenyl]-benzyl-keton mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (KLARMANN, *Am. Soc.* 48, 793; DOHME, COX, MILLER, *Am. Soc.* 48, 1691, 1692; HOUBEN, WOLLENWEBER, *Bio. Z.* 204, 451). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 131° (K.), 132—134° (H., W.). Kp_{11}: 210—215° (D., C., M.). Die bei 18° gesättigte wäßrige Lösung enthält 0,041% (H., W.). — Liefert mit der berechneten Menge Sulfurylchlorid in Äther unter Kühlung 5-Chlor-2.4-dioxy-dibenzyl; reagiert analog mit Brom unter Bildung von 5-Brom-2.4-dioxy-dibenzyl (KLARMANN, v. WOWERN, *Am. Soc.* 51, 609). Einw. von Natriumdicarbonat-Lösung auf 2.4-Dioxy-dibenzyl unter Druck bei 140°: HOFFMANN-LAROCHE & Co., D.R.P. 464529; *C.* 1928 II, 1487; *Frdl.* 16, 2900. — Bactericide Wirkung: K.; LEONARD, *Am. Soc.* 48, 1689; H., W.; K., v. W. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid eine grünlichgelbe Färbung (D., C., M.; vgl. dagegen K.).

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$

5-Chlor-2.4-dioxy-dibenzyl, 6-Chlor-4-β-phenäthyl-resorcin $C_{14}H_{13}O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge Sulfurylchlorid auf 2.4-Dioxy-dibenzyl in Äther unter Kühlung (KLARMANN, v. WOWERN, *Am. Soc.* 51, 609). — Nadeln. F: 136,7° (unkorr.).

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Cl(OH)_2$

5-Brom-2.4-dioxy-dibenzyl, 6-Brom-4-β-phenäthyl-resorcin $C_{14}H_{13}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge Brom auf 2.4-Dioxy-dibenzyl in Äther unter Kühlung (KLARMANN, v. WOWERN, *Am. Soc.* 51, 610). — F: 152,1° (unkorr.).

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br(OH)_2$

4'-Brom-2.4-dioxy-dibenzyl $C_{14}H_{13}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Kondensation von 4-Brom-benzylcyanid mit Resorcin, Verseifung des Reaktionsprodukts und Reduktion des erhaltenen [2.4-Dioxy-phenyl]-[4-brom-benzyl]-ketons mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 464529; *C.* 1928 II, 1487; *Frdl.* 16, 2900). — F: 142°. — Liefert beim Erhitzen mit Kohlendioxyd und Natriumäthylat unter Druck auf 130° 4'-Brom-2.4-dioxy-dibenzyl-carbonsäure-(3) und 4'-Brom-4.6-dioxy-dibenzyl-carbonsäure-(3).

2. ***2.2'-Dioxy-dibenzyl, 1.2-Bis-[2-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2.2'-Dimethoxy-dibenzyl, 1.2-Bis-[2-methoxy-phenyl]-äthan $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 999; E I 489). *B.* Beim Erhitzen von 2.2'-Dimethoxy-benzil mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure unter Durchleiten von Chlorwasserstoff (SCHÖNBERG, MALCHOW, *B.* **55**, 3751). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86°. Kp: 290—300°.

3. ***4.4'-Dioxy-dibenzyl, 1.2-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4.4'-Dimethoxy-dibenzyl, 1.2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan, Dianisyl $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 1000; E I 490). *B.* Durch Hydrierung von 4.4'-Dimethoxy-stilben in Gegenwart von Platinoxyd in Essigester bei 60° (BUCK, JENKINS, *Am. Soc.* **51**, 2166) oder von 4.4'-Dimethoxy-tolan in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in reinem Dioxan (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 124). — Krystalle (aus Propylalkohol). F: 123° (SCH., BE.), 125° (BUCK, J.). Löslich in Eisessig (SCH., BE.). — Färbt konz. Schwefelsäure braunstichig rot (SCH., BE.).

α.α'-Dichlor-4.4'-dimethoxy-dibenzyl, 4.4'-Dimethoxy-stilben-dichlorid $C_{16}H_{16}O_2Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzer Einw. von Zinn(IV)-chlorid auf hochschmelzendes 4.4'-Dimethoxy-stilben-dibromid in thiophenfreiem Benzol bei 25° (PFEIFFER, EISTERT, *J. pr.* [2] **124**, 181). — Nadeln (aus Ligroin oder Xylol). F: 184° (Zers.).

α.α'-Dibrom-4.4'-dimethoxy-dibenzyl, 4.4'-Dimethoxy-stilben-dibromid $C_{16}H_{16}O_2Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Hochschmelzende Form (H 1001). Bei kurzer Einw. von Zinn(IV)-chlorid in thiophenfreiem Benzol bei 25° entsteht 4.4'-Dimethoxy-stilben-dichlorid (PFEIFFER, EISTERT, *J. pr.* [2] **124**, 181).

4. ***2.α-Dioxy-dibenzyl, [2-Oxy-phenyl]-benzyl-carbinol, β-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylalkohol*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (KAUFFMANN, *A.* **433**, 240). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 88°. — Liefert beim Erhitzen auf 180—200° 2-Oxy-stilben.

5. ***4.α-Dioxy-dibenzyl, [4-Oxy-phenyl]-benzyl-carbinol, β-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthylalkohol*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

[4-Methoxy-phenyl]-benzyl-carbinol, β-Phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Anisaldehyd auf Benzylmagnesiumchlorid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Schwefelsäure (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **37**, 1414; vgl. PFEIFFER, EISTERT, *J. pr.* [2] **124**, 178). Durch Verseifung des Acetats mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BANÚS, *An. Soc. españ.* **26** I, 396; *C.* **1929** II, 1414). — Nadeln (aus Petroläther). F: 57° bis 58° (O., T.), 60—61° (B.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther (O., T.). — Liefert beim Erhitzen unter 20 mm Druck (PF., EI.) oder beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure (O., T.) stabiles 4-Methoxy-stilben. Bei der Einw. von Phenylisocyanat entsteht eine Substanz, die mit stabilem 4-Methoxy-stilben weitgehend übereinstimmt, aber Schmelzpunktsdepression zeigt (B.).

Acetat des [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-carbinols $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Anisaldehyd in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid (BANÚS, *An. Soc. españ.* **26** I, 395; *C.* **1929** II, 1414). — Krystalle (aus Petroläther). F: 81—82°. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure stabiles 4-Methoxy-stilben.

6. ***α.α'-Dioxy-dibenzyl, 1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-äthan, 1.2-Diphenyl-äthandiol-(1.2), α.α'-Diphenyl-äthylenglykol, Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

a) ***Inaktives, nicht spaltbares Hydrobenzoin, Mesohydrobenzoin, „Hydrobenzoin"*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (Strukturformel mit OH, OH oben und H, H unten an den beiden C-Atomen) (H 1003; E I 490). *B.* Neben Isohydrobenzoin und anderen Produkten bei der Oxydation von Toluol durch Luft in Gegenwart von Anthrachinon bei mehrmonatiger Sonnenbestrahlung (ECKERT, *B.* **58**, 314; D.R.P. 383030; *Frdl.* **14**, 442). Neben Isohydrobenzoin beim Behandeln von Stilben oder Isostilben mit Peressigsäure und Verseifen des Reaktionsgemisches mit alkoh. Kalilauge (BÖESEKEN, ELSEN, *R.* **47**, 695, 696). Entsteht aus Benzaldehyd beim Eintragen seiner alkoh. Lösung in Vanadium(II)-sulfat-Lösung in Kohlendioxyd-Atmosphäre, neben Isohydrobenzoin (CONANT, CUTTER, *Am. Soc.*

48, 1027), bei der Einw. von 2 Atomen Natrium in Äther in Stickstoff-Atmosphäre und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit eiskalter verd. Essigsäure, neben Benzylalkohol (BLICKE, *Am. Soc.* **46**, 2569), beim Behandeln mit verkupfertem Zinkstaub in Eisessig + Alkohol, neben wenig Benzoesäure (KUHN, REBEL, *B.* **60**, 1571), beim Erhitzen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure, neben anderen Produkten (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* **430**, 159) und bei der elektrolytischen Reduktion eines Gemisches mit Triäthylamin und Äthyljodid an einer Kupfer-Kathode in Stickstoff-Atmosphäre, neben anderen Produkten (NELSON, COLLINS, *Am. Soc.* **46**, 2264). Neben Isohydrobenzoin bei der Hydrierung von Benzil in Gegenwart von feinverteiltem Kupfer bei 130° unter 64—80 Atm. Druck (KUBOTA, HAYASHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 15, 16; *C.* **1926** I, 2911). Bei der Hydrierung von Benzil bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (KARIYONE, *C.* **1925** I, 2377) oder bei Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol bei Zimmertemperatur (BUCK, JENKINS, *Am. Soc.* **51**, 2155). Neben Isohydrobenzoin und anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Reduktion von β-Benzildioxim in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode bei 16—18° (ISHIBASHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **8**, 383; *C.* **1926** I, 1794). Bildet sich aus Benzoin bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol bei 60° (BUCK, JENKINS, *Am. Soc.* **51**, 2165), bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (DANILOW, *B.* **60**, 2393; Ж. **59**, 1110), bei der Reduktion mit Aluminiumäthylat unter Durchleiten von Wasserstoff oder Stickstoff in siedendem Toluol oder in Alkohol bei Zimmertemperatur, neben Isohydrobenzoin (MEERWEIN, SCHMIDT, *A.* **444**, 235), bei der Einw. von tert.-Butylmagnesiumchlorid in Äther oder in Äther + Benzol (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **41**, 1184; DA.), von sek.-Butyl-magnesiumbromid in Äther (O., T., *Bl.* [4] **41**, 1185) oder von tert.-Amyl-magnesiumchlorid in Äther + Benzol (DA.).

Darstellung durch Reduktion von Benzaldehyd mit Zinkspänen und wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 40—50°: DANILOW, *B.* **60**, 2393; Ж. **59**, 1111. Bei der Darstellung durch Reduktion von Benzoin mit Natriumamalgam erhielt DANILOW nur sehr geringe Ausbeuten.

Nadeln oder Blättchen (aus Wasser oder Benzol + Petroläther), Nadeln (aus Benzin). F: 137,5—138° (KUHN, REBEL, *B.* **60**, 1572). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1719,9 kcal/Mol (VERKADE, COOPS, *R.* **47**, 712, 714; **48**, 1031), 1719,1 kcal/Mol (BERNER, *Arch. Math. Naturvid.* **39**, Nr. 6, S. 121; *C.* **1926** II, 2537). Ultraviolett-Absorptionsspektrum: RAMART-LUCAS, *C. r.* **186**, 1303; **189**, 803. Phosphorescenz nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2002. Unlöslich in Ligroin (ISHIBASHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **8**, 383; *C.* **1926** I, 1794). Thermische Analyse des binären Systems mit Isohydrobenzoin (Eutektikum bei ca. 83° und ca. 35% Hydrobenzoin): BÖESEKEN, ELSEN, *R.* **47**, 696. Adsorption an Kohle aus wäßriger und alkoholischer Lösung bei 17—18°: HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 388. Wärmetönung der Auflösung in absol. Alkohol: BERNER, *Arch. Math. Naturvid.* **39**, Nr. 6, S. 121; *C.* **1926** II, 2538. Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit von Borsäure in 72%igem Alkohol bei 25°: HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 350; BÖESEKEN, H., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 29; *C.* **1924** I, 2514.

Beim Erhitzen von Hydrobenzoin im Rohr auf 200° entsteht Benzaldehyd; bei einem Versuch wurde außerdem Stilben erhalten (MÜLLER, KRAEMER-WILLENBERG, *B.* **57**, 577). Beim Leiten von Hydrobenzoin-Dampf über Infusorienerde unter vermindertem Druck erhält man bei 250—300° Diphenylacetaldehyd und geringe Mengen Desoxybenzoin (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* **186**, 1849), bei 300—400° fast quantitativ Desoxybenzoin (R.-LU., *C. r.* **186**, 1303), bei 400—450° Desoxybenzoin und Benzaldehyd (R.-LU., S.-LE.). Spaltet beim Erhitzen mit 3 Mol Hydrazin im Rohr auf 180° 1 Mol Wasser ab unter Bildung von α.α'-Diphenyl-äthylenoxyd (M., K.-W., *B.* **57**, 581). Wird durch Luft bei Gegenwart von Anthrachinon in Eisessig im Sonnenlicht zu Benzoesäure oxydiert (ECKERT, *B.* **58**, 316; D.R.P. 383030; *Frdl.* **14**, 442). Beim allmählichen Eintragen von Hydrobenzoin in Salpetersäure (D: 1,5) bei —5° bis —10°, Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser und nachfolgenden Kochen erhält man 4.4'-Dinitro-benzil (CHATTAWAY, COULSON, *Soc.* **1928**, 1363). Hydrobenzoin liefert beim Behandeln mit Aceton in Gegenwart von etwas Chlorwasserstoff 1.2-Isopropylidendioxy-1.2-diphenyl-äthan vom Schmelzpunkt 62° (Syst. Nr. 2676) (HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 367; vgl. BÖESEKEN, HE., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 29; *C.* **1924** I, 2514). Gleichgewicht der Reaktion mit wäßr. Aceton in Gegenwart von etwas Schwefelsäure bei 25° und 50,9° und Geschwindigkeit der Reaktion mit wäßr. Aceton in Gegenwart von etwas Salzsäure bei 25° und 44,5°: HE., *Ph. Ch.* **113**, 374, 381. Beim Erhitzen mit krystallisierter Oxalsäure entstehen Diphenylacetaldehyd und Hydrobenzoinanhydrid (Syst. Nr. 2684) (DANILOW, VENUS-DANILOWA, *B.* **59**, 1041; Ж. **58**, 961). Reaktion mit Arsen(III)-oxyd, Arsonoessigsäure und 2.4-Dioxy-phenylarsonsäure: ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126; **124**, 199; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 281; *C.* **1929** I, 643.

Hypnotische Wirkung: TIFFENEAU, TORRES, *C. r.* **178**, 238.

Hydrobenzoin-monomethyläther $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$ (H 1004). *B.* Beim Behandeln von β-Methoxy-α.β-diphenyl-äthylamin (E I **13**, 284) mit salpetriger Säure (IRVINE, FYFE, *Soc.* **105** [1914], 1655).

Hydrobenzoin-monoacetat $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$ (H 1004). *B.* In geringer Menge neben Hydrobenzoin-diacetat und α-Stilbendibromid bei der Einw. von Acetylbromid auf Hydrobenzoin (IRVINE, FYFE, *Soc.* **105** [1914], 1655). — F: 82—83°.

Hydrobenzoin-diacetat $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$ (H 1004). *B.* Aus Hydrobenzoin und Acetylbromid, neben α-Stilbendibromid und wenig Hydrobenzoin-monoacetat (IRVINE, FYFE, *Soc.* **105** [1914], 1655). — F: 134° (I., F.; KUHN, REBEL, *B.* **60**, 1572).

b) ***Inaktives, spaltbares Hydrobenzoin, dl-Hydrobenzoin, dl-Isohydrobenzoin*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot C_6H_5$ (H 1004; E I 490). *B.* Aus Glyoxalsulfat und Phenylmagnesiumbromid in Äther (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* **59**, 855). Neben Hydrobenzoin und anderen Produkten bei der Oxydation von Toluol durch Luft in Gegenwart von Anthrachinon bei mehrmonatiger Sonnenbestrahlung (ECKERT, *B.* **58**, 314; D.R.P. 383030; *Frdl.* **14**, 442). Neben Hydrobenzoin beim Behandeln von Stilben oder Isostilben mit Acetpersäure und Verseifen des Reaktionsgemisches mit alkoh. Kalilauge (BÖESEKEN, ELSEN, *R.* **47**, 695, 696), beim allmählichen Eintragen einer alkoh. Lösung von Benzaldehyd in Vanadin(II)-sulfat-Lösung in Kohlendioxyd-Atmosphäre (CONANT, CUTTER, *Am. Soc.* **48**, 1027), bei der Hydrierung von Benzil in Gegenwart von feinverteiltem Kupfer bei 130° unter 64—80 Atm. Druck (KUBOTA, HAYASHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 15, 16; *C.* **1926** I, 2911) und bei der Reduktion von Benzoin mit Aluminiumäthylat unter Durchleiten von Wasserstoff oder Stickstoff in siedendem Toluol oder besser in siedendem Dekalin (MEERWEIN, SCHMIDT, *A.* **444**, 235). Neben Hydrobenzoin und anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Reduktion von β-Benzildioxim in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode bei 16—18° (ISHIBASHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **8**, 383; *C.* **1926** I, 1794). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion von Benzoesäure in siedender 60%iger Schwefelsäure an Bleikathoden (DECANS, DUFOUR, *Bl.* [4] **37**, 1168, 1173). Neben Oxalsäure und Benzoesäure beim Erhitzen von β-Phenyl-glycerinsäure mit 5 Tln. Kaliumhydroxyd und 2 Tln. Wasser unter vermindertem Druck auf 170—180° (LE SUEUR, WOOD, *Soc.* **119**, 1699).

Nadeln (aus Wasser oder Alkohol), Tafeln (aus Äther). Röntgenographische Krystallstruktur-Bestimmung: REIS, SCHNEIDER, *Z. Kr.* **69**, 63; vgl. *Z. Kr. Strukturber.* **1** [1913 bis 1928], 726. F: 117—118° (CONANT, CUTTER, *Am. Soc.* **48**, 1028), 119° (DECANS, DUFOUR, *Bl.* [4] **37**, 1170; READ, STEELE, *Soc.* **1927**, 917; READ, CAMPBELL, BARKER, *Soc.* **1929**, 2316), 119,5° (HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 367; H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* **59**, 855), 121° (LE SUEUR, WOOD, *Soc.* **119**, 1700). Tritt außerdem in zwei weiteren polymorphen(?) Formen (F: 95° und 103°) auf (OTT, *Z. anorg. Ch.* **188** [1930], 49; vgl. EISENLOHR, HILL, *B.* **70** [1937], 943). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1718,6 kcal/Mol (BERNER, *Arch. Math. Naturvid.* **39**, Nr. 6, S. 128, 130; *C.* **1926** II, 2537; VERKADE, COOPS, *R.* **48**, 1032). Unlöslich in Ligroin (ISHIBASHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **8**, 383; *C.* **1926** I, 1794). Thermische Analyse des binären Systems mit Hydrobenzoin (Eutektikum bei ca. 83° und ca. 65% Isohydrobenzoin): BÖESEKEN, ELSEN, *R.* **47**, 696. Adsorption an Kohle aus wäßriger und alkoholischer Lösung bei 17—18°: HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 388. Wärmetönung der Auflösung in absol. Alkohol: BERNER, *Arch. Math. Naturvid.* **39**, Nr. 6, S. 128, 130; *C.* **1926** II, 2538. Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit von Borsäure in 72%igem Alkohol bei 25°: HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 350; BÖESEKEN, HE., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 29; *C.* **1924** I, 2514.

Läßt sich durch Krystallisation aus Essigester oder Chloroform in d- und l-Isohydrobenzoin zerlegen (READ, CAMPBELL, BARKER, *Soc.* **1929**, 2306, 2316). Beim Behandeln mit Aceton in Gegenwart von etwas Chlorwasserstoff entsteht 1.2-Isopropylidendioxy-1.2-diphenyl-äthan vom Schmelzpunkt ca. 45° (Syst. Nr. 2676) (HERMANS, *Ph. Ch.* **113**, 367; vgl. BÖESEKEN, HE., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 29; *C.* **1924** I, 2514). Gleichgewicht der Reaktion mit wäßr. Aceton in Gegenwart von etwas Schwefelsäure bei 25° und 50,9° und Geschwindigkeit der Reaktion mit wäßr. Aceton in Gegenwart von etwas Salzsäure bei 25° und 44,5°: HE., *Ph. Ch.* **113**, 375, 382. Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 140° 1.2-Benzylidendioxy-1.2-diphenyl-äthan vom Schmelzpunkt 84° (Syst. Nr. 2680) (READ, CAMPBELL, BARKER, *Soc.* **1929**, 2314). Reaktion mit Arsen(III)-oxyd, Arsonoessigsäure und 2.4-Dioxy-phenylarsonsäure: ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126; **124**, 199; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 281; *C.* **1929** I, 643.

Isohydrobenzoin-dimethyläther $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Isohydrobenzoin mit Methyljodid und Silberoxyd (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* **59**, 855). — Tafeln (aus Alkohol). F: 92—93°.

Isohydrobenzoin-diacetat $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$ (H 1005). *B.* Aus Isohydrobenzoin und Acetanhydrid bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform-Lösung (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* 59, 855). — F: 117,5° (F., T.), 117—118° (LE SUEUR, WOOD, *Soc.* 119, 1700).

c) ***d-Isohydrobenzoin*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C(OH)(H)$—$C(H)(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von d-Isodiphenyloxäthylamin (Syst. Nr. 1859) mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure anfangs unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad (READ, STEELE, *Soc.* 1927, 917; R., CAMPBELL, BARKER, *Soc.* 1929, 2314). Neben l-Isohydrobenzoin durch Krystallisation von dl-Isohydrobenzoin aus Essigester oder Chloroform (R., CA., B., *Soc.* 1929, 2306, 2316). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen oder Prismen (aus absol. Alkohol). Monoklin (R., CA., B.). Zersetzt sich bei 147,5—148,5° (OTT, *Z. anorg. Ch.* 188 [1930], 49), bei 149—150° (korr.) (EISENLOHR, HILL, *B.* 70, [1937], 944). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1719,3 kcal/Mol (VERKADE, COOPS, *R.* 48, 1031). $[\alpha]_D$: +92,0° (absol. Alkohol; c = 1,2), +99,1° (Chloroform; c = 0,8), +101° (Aceton; c = 1,2), +111° (Essigester; c = 1,4), +128° (Benzol; c = 0,3); $[\alpha]_{546}$: +121° (Chloroform; c = 0,8), +121° (Aceton; c = 1,2), +133° (Essigester; c = 1,4), +166° (Benzol; c = 0,3) (R., CA., B.). Schwer löslich in siedendem Wasser (R., CA., B.). Thermische Analyse des binären Systems mit l-Isohydrobenzoin: R., ST., *Soc.* 1927, 913, 917; EISENLOHR, HILL, *B.* 70 [1937], 947. — Reagiert mit Aceton in schwach saurer Lösung unter Bildung von rechtsdrehendem 1.2-Isopropylidendioxy-1.2-diphenyl-äthan (F: 48°) (Syst. Nr. 2676) (R., CA., B.).

d) ***l-Isohydrobenzoin*** $C_6H_5\cdot C(H)(OH)$—$C(OH)(H)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von l-Isodiphenyloxäthylamin (Syst. Nr. 1859) mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure anfangs unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad (READ, STEELE, *Soc.* 1927, 916; R., CAMPBELL, BARKER, *Soc.* 1929, 2313). Neben d-Isohydrobenzoin bei der Krystallisation von dl-Isohydrobenzoin aus Essigester oder Chloroform (R., CA., B., *Soc.* 1929, 2306, 2316). — Blättchen (aus Äther oder absol. Alkohol), Prismen (aus Benzol oder absol. Alkohol). Monoklin (R., CA., B.). Zersetzt sich bei 147,5—148,5° (OTT, *Z. anorg. Ch.* 188 [1930], 49), bei 149—150° (korr.) (EISENLOHR, HILL, *B.* 70 [1937], 944). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1719,7 kcal/Mol (VERKADE, COOPS, *R.* 48, 1031). $[\alpha]_D$: —92,0° (absol. Alkohol; c = 1,2); $[\alpha]_{546}$: —111° (absol. Alkohol; c = 1,2) (R., CA., B.). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Essigester, leicht in Chloroform, ziemlich leicht in warmem Äther und Benzol (R., CA., B.). Thermische Analyse des binären Systems mit d-Isohydrobenzoin: R., ST., *Soc.* 1927, 913, 917; EISENLOHR, HILL, *B.* 70 [1937], 947. — Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 140° linksdrehendes 1.2-Benzylidendioxy-1.2-diphenyl-äthan vom Schmelzpunkt 70,5° (Syst. Nr. 2680) (R., CA., B.).

Diacetat $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von l-Isohydrobenzoin mit überschüssigem Acetanhydrid (READ, CAMPBELL, BARKER, *Soc.* 1929, 2314). — Prismen (aus Alkohol). F: 109—110°. $[\alpha]_D$: +26,9° (Alkohol; c = 0,6).

e) ***Derivate des α.α'-Dioxy-dibenzyls, deren sterische Zugehörigkeit unbekannt ist.***

4.4'-Dichlor-α.α'-dioxy-dibenzyl $C_{14}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4Cl$ (H 1006; E I 491). *E I 491, Z. 25—26 v. o. statt „Nickelkathoden" lies „Kupferkathoden".*

2.4-Dinitro-α.α'-dioxy-dibenzyl, 2.4-Dinitro-hydrobenzoin $C_{14}H_{12}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dinitro-α'-oxy-α-acetoxy-dibenzyl mit Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (BISHOP, BRADY, *Soc.* 121, 2368). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 148°. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,4) 2.4-Dinitro-benzil.

2.4-Dinitro-α-oxy-α'-acetoxy-dibenzyl $C_{16}H_{14}O_7N_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von hochschmelzendem α.α'-Dibrom-2.4-dinitro-dibenzyl (E II 5, 509) mit Silberacetat in Eisessig (BISHOP, BRADY, *Soc.* 121, 2367). — Citronengelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 182°.

α.α'-Dirhodan-dibenzyl, Stilbendirhodanid $C_{16}H_{12}N_2S_2 = C_6H_5\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CH(S\cdot CN)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Rhodan auf Stilben in Benzol im Sonnenlicht (SÖDERBÄCK, *A.* 443, 154). — F: 225—226° (Zers.). Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

7. ***4.4'-Dioxy-α-methyl-diphenylmethan, 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan, 4.4'-Äthyliden-di-phenol*** $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$ (H 1006; E I 491). Kp_{12}: 245°; Kp_1: 218° (v. BRAUN, *A.* **472**, 77). — Bei der Destillation unter Atmosphärendruck oder beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr entstehen Phenol und glasige schwarze Massen (v. B.). Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart eines wismuthaltigen Nickelkatalysators unter Druck bei ca. 160° 4-Äthyl-phenol und Phenol (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D.R.P. 479352; *Frdl.* **16**, 2884); bei der Einw. von 3,5 Mol Wasserstoff auf 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan bei Gegenwart von Nickel in Isoamylalkohol unter Druck bei 230° erhält man vorwiegend 1-[4-Oxy-cyclohexyl]-1-[4-oxy-phenyl]-äthan neben 1.1-Bis-[4-oxy-cyclohexyl]-äthan, Cyclohexanol und sehr wenig 1-Äthyl-cyclohexanol-(4) (v. B.); beim Behandeln mit 7 Mol Wasserstoff in Gegenwart eines Nickel, Kupfer, Kobalt und Mangan enthaltenden Katalysators unter Druck bei ca. 170° entstehen 1-Äthyl-cyclohexanol-(4) und Cyclohexanol (SCH.-K. A.-G., D.R.P. 492579; *Frdl.* **16**, 2883).

2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan $C_{14}H_{11}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$ (H 1006; E I 491). *B.* Durch Kondensation von Phenol mit Trichlormethyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol in Eisessig + konz. Schwefelsäure (PAULY, SCHANZ, *B.* **56**, 982).

2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan $C_{16}H_{15}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ (H 1007; E I 491). *B.* Aus Anisol und Chloral bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei höchstens 0° (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3146). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 94° (HA., FR.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in Alkohol + Pyridin bei mäßiger Erwärmung 2.2.3.3-Tetrachlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butan und die beiden stereoisomeren 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butene-(2) (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] **115**, 363). Dieselben Produkte entstehen bei der Reduktion mit Aluminium-Kupfer-Zink- oder Kupfer-Magnesium-Legierung in 95%igem Alkohol bei Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid (B., KERCHER, *B.* **54**, 2009). Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 180—200° 4.4'-Dimethoxy-tolan (HA., FR.).

2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan $C_{18}H_{19}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ (H 1007; E I 491). *B.* Aus Phenetol und Chloral bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei höchstens 0° (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3146). — F: 105,5° (HA., FR.). — Bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in Alkohol + Pyridin entsteht anfangs hauptsächlich 2.2.3.3-Tetrachlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-butan; bei längerer Einw. erhält man 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-buten-(2) als Hauptprodukt (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] **115**, 365). Liefert bei der Reduktion mit Aluminium-Kupfer-Zink- oder Kupfer-Magnesium-Legierung in 95%igem Alkohol bei Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid 4.4'-Diäthoxy-stilben und wenig 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-buten-(2) (B., KERCHER, *B.* **54**, 2016). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 180—200° erhält man 4.4'-Diäthoxy-tolan (HA., FR.).

2-Brom-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan $C_{16}H_{17}O_2Br = CH_2Br \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anisol und Bromacetal bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei höchstens 0° (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3146). — Öl.

2-Brom-1.1-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan $C_{18}H_{21}O_2Br = CH_2Br \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenetol und Bromacetal bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei höchstens 0° (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3146). — Öl.

2.2-Dibrom-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan $C_{16}H_{16}O_2Br_2 = CHBr_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anisol und Dibromacetaldehyd bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei höchstens 0° (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3146). — Krystalle (aus Äther). F: 122°.

2.2-Dibrom-1.1-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan $C_{18}H_{20}O_2Br_2 = CHBr_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenetol und Dibromacetaldehyd bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei höchstens 0° (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3146). — Krystalle (aus Äther). F: 104°.

2.2.2-Tribrom-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan $C_{16}H_{15}O_2Br_3 = CBr_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anisol und Bromal oder Bromalhydrat in Eisessig + konz. Schwefelsäure (BRAND, KERCHER, *B.* **54**, 2010; PFEIFFER, WIZINGER, *A.* **461**, 143) oder bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei höchstens 0° (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3146). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113° (B., K.), 114° (PF., W.), 115° (H., F.). Sehr leicht löslich in Aceton, Essigester, Benzol (B., K.) und Chloroform (PF., W.), ziemlich leicht in siedendem Alkohol (B., K.; PF., W.). — Färbt sich am Licht rosa bis violett (B., K.). Liefert beim Erhitzen mit Silberoxyd in Wasser Anissäure (H., F.). Wird beim Kochen mit Chromsäure und Eisessig zu 4.4'-Dimethoxy-benzophenon oxydiert (H., F.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure farblos; bei gelindem Erwärmen tritt eine tief weinrote Färbung auf (PF., W.; vgl. B., K.).

2.2.2-Tribrom-1.1-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan $C_{18}H_{19}O_2Br_3 = CBr_3\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ (E I 491). *B.* Aus Phenetol und Bromal bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei höchstens 0° (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3146). Aus Phenetol und Bromalhydrat in Eisessig + konz. Schwefelsäure (BRAND, KERCHER, *B.* **54**, 2016). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (H., F.), 119° (B., K.). Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig, Essigester und Aceton, leicht in Benzol (B., K.). — Wird beim Kochen mit Chromsäure und Eisessig in 4.4'-Diäthoxy-benzophenon übergeführt (H., F.). Liefert bei der Reduktion mit Aluminium-Kupfer-Zink- oder Kupfer-Magnesium-Legierung in 95%igem Alkohol bei Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid 4.4'-Diäthoxy-stilben und geringe Mengen 2.3-Dibrom-1.1.4.4-tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-buten-(2)(?) (Nadeln aus Eisessig; F: 180°) (B., K.).

8. ***1-Oxy-1-phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-äthan, Methyl-phenyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Methyl-phenyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und 4-Methoxy-acetophenon in siedendem Äther (HURD, WEBB, *Am. Soc.* **49**, 549). — Siedet unter 2 mm Druck bei 155—170° und geht dabei in α-Phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen über.

9. ***2-Oxy-1-phenyl-1-[2-oxy-phenyl]-äthan, β-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-äthylalkohol*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

β-Phenyl-β-[2-methoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-acetaldehyd mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (STOERMER, FRICK, *B.* **57**, 28). — Zähflüssiges Öl. Kp_{30}: 220°. — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoff und Eisessig auf 150° geringe Mengen 3-Phenyl-cumaran.

10. ***1.2-Dioxy-1.1-diphenyl-äthan, α.α-Diphenyl-äthylenglykol*** $C_{14}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (H 1008; E I 492). *B.* Bei der Einw. von tert.-Butylmagnesiumchlorid auf Diphenylglykolaldehyd in Benzol + Äther (DANILOW, *B.* **60**, 2398; Ж. **59**, 1118). Aus Chloressigsäure und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 453). Entsteht zuweilen neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion eines Gemisches aus Benzaldehyd, Äthyljodid und Triäthylamin an einer Kupfer-Kathode in Stickstoffatmosphäre (NELSON, COLLINS, *Am. Soc.* **46**, 2264). — Krystalle (aus Alkohol), Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 121—122° (korr.) (N., C.). Ultraviolett-Absorption: RAMART-LUCAS, *C. r.* **189**, 803. — Beim Leiten von α.α-Diphenyl-äthylenglykol-Dampf über Kieselgur unter vermindertem Druck entsteht bei 250—300° Diphenylacetaldehyd, bei 400—450° Phenylbenzylketon (R.-L., SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* **186**, 1849). Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Benzophenon und Kohlendioxyd (P., Mitarb.).

β.β'-Dioxy-β.β.β'.β'-tetraphenyl-diäthyläther, Tetraphenyldiäthylanglykol $C_{28}H_{26}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diglykolsäure-diäthylester und 4 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther (GODCHOT, *C. r.* **184**, 821). — Prismen. F: 126°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig 2.2.6.6-Tetraphenyl-1.4-dioxan. Beim Erhitzen mit Eisessig in Gegenwart von Chlorwasserstoff erhält man Bis-[β.β-diphenyl-vinyl]-äther.

α.α-Diphenyl-äthylenglykoldiacetat $C_{18}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1009; E I 492). F: 146° (DANILOW, *B.* **60**, 2398; Ж. **59**, 1119).

11. ***4'.α-Dioxy-2-methyl-diphenylmethan, [4-Oxy-phenyl]-o-tolyl-carbinol, 4'-Oxy-2-methyl-benzhydrol*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

[4-Methoxy-phenyl]-o-tolyl-carbinol, 4'-Methoxy-2-methyl-benzhydrol $C_{15}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und o-Tolylmagnesiumbromid (BAILLON, *A. ch.* [9] **15**, 62). — Liefert mit Malonsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbad β-o-Tolyl-β-[4-methoxy-phenyl]-isobernsteinsäure, beim Erhitzen auf 150—180° β-o-Tolyl-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure.

12. ***6.4'-Dioxy-3-methyl-diphenylmethan, 2-[4-Oxy-benzyl]-p-kresol*** $C_{14}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Natrium-p-kresolat mit Kohlensäure-bis-[4-chlormethyl-phenylester] (PUMMERER, PUTTFARCKEN, SCHOPFLOCHER, *B.* **58**, 1819). — Prismen (aus Wasser). F: 135,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, mäßig in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Benzol und Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure und in Alkalien. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

CH3
HO·⬡·CH2·⬡
OH

6.4′-Dimethoxy-3-methyl-diphenylmethan $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6.4′-Dioxy-3-methyl-diphenylmethan mit Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge (PUMMERER, PUTTFARCKEN, SCHOPFLOCHER, *B.* **58**, 1820). Beim Kochen von 6.4′-Dimethyl-3-methyl-benzophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (P., P., SCH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74° (unkorr.). Kp_3: 178—180°. Mäßig löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Petroläther und Ligroin. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine weinrote Färbung.

6.4′-Diacetoxy-3-methyl-diphenylmethan $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6.4′-Dioxy-3-methyl-diphenylmethan mit Acetanhydrid (PUMMERER, PUTTFARCKEN, SCHOPFLOCHER, *B.* **58**, 1820). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und siedendem Alkohol.

13. ***4.4′-Dioxy-2.2′-dimethyl-diphenyl, 4.4′-Dioxy-ditolyl-(2.2′)*** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel I.

4-Oxy-4′-methoxy-2.2′-dimethyl-diphenyl(?) $C_{15}H_{16}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$(?). *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von m-Kresol-methyläther in verd. Schwefelsäure an Blei(IV)-oxyd- oder Platinanoden (FICHTER, RIS, *Helv.* **7**, 809). — Nicht rein erhalten. Öl. Kp_{12}: 230—235°.

I. HO·[C₆H₃(CH₃)]—[C₆H₃(CH₃)]·OH   II. HO·[C₆H(CH₃)(NO₂)₂]—[C₆H(CH₃)(NO₂)₂]·OH (?)   III. [C₆H₃(CH₃)(OH)]—[C₆H₃(CH₃)(OH)]

3.5.3′.5′-Tetranitro-4.4′-dioxy-2.2′-dimethyl-diphenyl (?) $C_{14}H_{10}O_{10}N_4$, Formel II. *B.* Beim Diazotieren von m-Toluidin-hydrochlorid mit Stickoxyden in Wasser bei 18—20° und Kochen des Reaktionsgemisches mit verd. Salpetersäure (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **110**, 355). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 299°. Unlöslich in Äther und Petroläther, kaum löslich in heißem Benzol, schwer in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, leicht in heißem Nitrobenzol. — $(NH_4)_2C_{14}H_8O_{10}N_4$. Dunkelgelbe Krystalle (aus Wasser). — Natriumsalz. Orangefarbene Blättchen.

14. ***5.5′-Dioxy-2.2′-dimethyl-diphenyl, 5.5′-Dioxy-ditolyl-(2.2′)*** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel III. *B.* Beim Verkochen von diazotiertem 5.5′-Diamino-2.2′-dimethyl-diphenyl mit Wasser (PUMMERER, PUTTFARCKEN, SCHOPFLOCHER, *B.* **58**, 1817). — Prismen (durch Sublimation im Vakuum oder aus verd. Alkohol). F: 229°. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser und Benzol, fast unlöslich in Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser. Die Lösung in 98%iger Schwefelsäure ist farblos. Gibt in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung.

15. ***5.6′-Dioxy-2.3′-dimethyl-diphenyl, 5.6′-Dioxy-ditolyl-(2.3′)***, 2.3′-Dikresol $C_{14}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′-Oxo-2.5″-dimethyl-2.3.3′.4′-tetrahydro-[dibenzo-1′.2′:2.3; 1″.2″: 4.5-furan] (Syst. Nr. 2465) beim Erhitzen für sich auf 300° in Stickstoff-Atmosphäre, beim Kochen mit konz. Salzsäure oder konz. Salzsäure + Eisessig (PUMMERER, PUTTFARCKEN, SCHOPFLOCHER, *B.* **58**, 1813, 1814) oder beim Behandeln mit 70%iger Überchlorsäure bei gewöhnlicher Temperatur (PUMMERER, MELAMED, PUTTFARCKEN, *B.* **55**, 3127). — Würfel (aus Benzol). F: 158° (P., M., P.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Benzol, sehr leicht in Alkohol und Äther (P., M., P.). Löslich in verd. Natronlauge (P., M., P.). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation im Vakuum wenig 2.3′-Dimethyl-diphenyl(?) (P., P., SCH.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwacher braunrosa Farbe, die auf Zusatz von Braunstein in Dunkelorange übergeht und nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von schwefliger Säure verschwindet (P., M., P.). Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung keine Färbung (P., M., P.).

[C₆H₃(CH₃)(OH)]—[C₆H₃(CH₃)(OH)]

5.6′-Dimethoxy-2.3′-dimethyl-diphenyl $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5.6′-Dioxy-2.3′-dimethyl-diphenyl und Dimethylsulfat in 20%iger Natronlauge anfangs in der Kälte, dann bei Siedetemperatur (PUMMERER, MELAMED, PUTTFARCKEN, *B.* **55**, 3128). — Prismen (aus Alkohol). F: 86°; Kp_4: 168° (P., M., P.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, löslich in Benzol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser (P., M., P.). — Liefert beim Kochen mit alkal. Permanganat-Lösung 5.6′-Dimethoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2.3′) (PUMMERER, PUTTFARCKEN, SCHOPFLOCHER, *B.* **58**, 1814). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blasser rötlichbrauner Farbe, die auf Zusatz von Braunstein in Kirschrot übergeht (P., M., P.).

16. ***2.2'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl, 2.2'-Dioxy-ditolyl-(3.3')*** $C_{14}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.2'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (GOLDSCHMIDT, SCHÖN, *B.* **59**, 955). — Nadeln (durch Sublimation). F: 113°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. Leicht löslich in Natronlauge. — In auf —78° abgekühlter ätherischer Lösung tritt auf Zusatz von Bleidioxyd eine sehr schnell wieder verschwindende Violettfärbung auf.

H₃C OH HO CH₃

2.2'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{18}H_{22}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natrium auf 3-Jod-2-äthoxy-toluol in Petroläther oder in absol. Äther bei Gegenwart von etwas Äthylbromid (GOLDSCHMIDT, SCHÖN, *B.* **59**, 953, 954). — Blättchen (aus Alkohol). F: 85°.

17. ***2.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl, 2.4'-Dioxy-ditolyl-(3.3')*** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel IV. *B.* Durch Erhitzen von 2.4'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (GOLDSCHMIDT, SCHÖN, *B.* **59**, 954). — Krystalle (aus Petroläther). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Sehr leicht löslich in Natronlauge. — Beim Schütteln der äther. Lösung mit Bleidioxyd tritt eine braunrote Färbung auf, die allmählich verblaßt.

2.4'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{18}H_{22}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natrium auf 3-Jod-2-äthoxy-toluol in Petroläther (GOLDSCHMIDT, SCHÖN, *B.* **59**, 954). — Nadeln (aus Alkohol). F: 53°.

18. ***4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl, 4.4'-Dioxy-ditolyl-(3.3')***, o-Dikresol $C_{14}H_{14}O_2$, Formel V (H 1009; E I 492). *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-4'-methoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl mit Jodwasserstoffsäure (FICHTER, RIS, *Helv.* **7**, 810). Wurde gelegentlich neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von o-Kresol-methyläther in verd. Schwefelsäure an Blei(IV)-oxyd- oder Platinanoden in geringer Menge erhalten (F., R.). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei nicht zu schnellem Erhitzen bei 156°.

IV. HO· (CH₃; HO CH₃) V. HO· (CH₃; CH₃) ·OH VI. HO· (CH₃, NO₂; CH₃, NO₂) ·OH (?)

4-Oxy-4'-methoxy-3.3'dimethyl-diphenyl $C_{15}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von o-Kresol-methyläther in verd. Schwefelsäure an Blei(IV)-oxyd- oder Platinanoden (FICHTER, RIS, *Helv.* **7**, 810). — Nicht rein erhalten. Zähflüssiges Öl.

5.5'-Dinitro-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl (?) $C_{14}H_{12}O_6N_2$, Formel VI (H 1010; E I 492 als x.x-Dinitro-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl aufgeführt). Wird durch Zinn und siedende Salzsäure zu 5.5'-Diamino-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl(?) (Syst. Nr. 1869) reduziert (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **110**, 358).

4.4'-Dimercapto-3.3'-dimethyl-diphenyl, 4.4'-Disulfhydryl-3.3'-dimethyl-diphenyl, p.p'-Ditolylendimercaptan $C_{14}H_{14}S_2 = HS\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SH$ (H 1010). Liefert bei der Einw. von Nitrosylchlorid [3.3'-Dimethyl-diphenylen-(4.4')]-bis-thionitrit (RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1313).

4.4'-Dinitrosomercapto-3.3'-dimethyl-diphenyl, [3.3'-Dimethyl-diphenylen-(4.4')]-bis-thionitrit $C_{14}H_{12}O_2N_2S_2 = ON\cdot S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S\cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf 4.4'-Dimercapto-3.3'-dimethyl-diphenyl (RHEINBOLDT, *B.* **59**, 1313). — Unbeständige tiefgrüne Masse.

19. ***6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl, 6.6'-Dioxy-ditolyl-(3.3')***, p-Dikresol $C_{14}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 1010; E I 492). *B.* Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Kaliumferricyanid auf p-Kresol in Sodalösung bei 0° (PUMMERER, MELAMED, PUTTFARCKEN, *B.* **55**, 3119; PUMMERER, PUTTFARCKEN, SCHOPFLOCHER, *B.* **58**, 1815). Beim Kochen von 6-Oxy-6'-methoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl oder 6.6'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl mit konz. Jodwasserstoffsäure (FICHTER, RIS, *Helv.* **7**, 805, 806). — Würfel (aus Benzol oder Toluol). F: 154° (unkorr.) (P., M., P.), 153° (F., R.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (P., P., SCH.). — Gibt mit Bleitetraacetat in Eisessig eine intensiv blauviolette, schnell in Gelb übergehende Färbung (P., P., SCH.).

CH₃ CH₃ OH OH

6-Oxy-6'-methoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{15}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von p-Kresol-methyläther in verd. Schwefelsäure, 1n-Natriumsulfat-Lösung oder 1n-Natriumcarbonat-

Lösung an Blei(IV)-oxyd- oder Platinanoden (FICHTER, RIS, *Helv.* 7, 804, 808). — Blaßgelbe, hochviscose Flüssigkeit. Kp_{12}: 205° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Toluol.

6.6'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von p-Kresolmethyläther in verd. Schwefelsäure, 1n-Natriumsulfat-Lösung oder 1n-Natriumcarbonat-Lösung an Blei(IV)-oxyd- oder Platinanoden (FICHTER, RIS, *Helv.* 7, 804, 808). Beim Kochen von 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl mit Dimethylsulfat und 50%iger Natronlauge (PUMMERER, PUTTFARCKEN, SCHOPFLOCHER, *B.* 58, 1816). — Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 61° (unkorr.) (P., P., SCH.), 71° (F., R.). Kp_{12}: 188° (F., R.); Kp_6: 175° (unkorr.) (P., P., SCH.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (P., P., SCH.). — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Braunstein dunkel braunrot (P., P., SCH.).

5-Chlor-6.6'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{14}H_{13}O_2Cl$, Formel I. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 3 Mol p-Kresol mit 1 Mol Selenylchlorid $SeOCl_2$ in Chloroform (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* 1928, 3268). — Krystallinisches Pulver. F: 129° bis 130°.

20. ***9.10-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrahydrochinon, 1.2.3.4.9.10-Hexahydro-anthrachinon*** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel II. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig (SKITA, *B.* 58, 2694). Bei der Hydrierung von Anthrachinon in Gegenwart von kolloidem Platin unter 3 Atm. Überdruck bei 40—50° (SK., *B.* 58, 2694; D.R.P. 461232; *Frdl.* 16, 657). — Grünliche Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 208—216°. Löst sich in Alkalien mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. — Oxydiert sich besonders in feuchtem Zustande leicht an der Luft.

I. II. III. IV.

9.10-Diacetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_{12}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 9.10-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SKITA, *B.* 58, 2695). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 204—206°.

2.3-Dibrom-9.10-diacetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen $C_{18}H_{16}O_4Br_2$, Formel III. *B.* Aus 9.10-Diacetoxy-1.4-dihydro-anthracen und Brom in Chloroform (DIELS, ALDER, *B.* 62, 2356). — Krystalle (aus Essigester + Benzol). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 233—234° unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung. Die Lösungen fluorescieren stark.

21. ***1.2-Dioxy-1.2-dimethyl-acenaphthen, 1.2-Dimethyl-acenaphthylenglykol*** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel IV.

a) Höherschmelzende Form, trans-Form(?). *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Acenaphthenchinon in Äther (MAXIM, *Bl.* [4] 45, 1142). — Rhomboeder (aus Alkohol). F: 184°. Unlöslich in Benzol. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Versetzen der Lösung mit verd. Salzsäure 1.2-Dimethylenacenaphthen.

b) Niedrigerschmelzende Form, cis-Form(?). *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln (aus Benzol). F: 158° (MAXIM, *Bl.* [4] 45, 1142). — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Versetzen der Lösung mit verd. Salzsäure einen in organischen Lösungsmitteln fast unlöslichen orangeroten Niederschlag. [SACHTLEBEN]

4. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_2$.

1. ***2.4-Dioxy-dibenzylmethan, 1-Phenyl-3-[2.4-dioxy-phenyl]-propan, 4-[γ-Phenyl-propyl]-resorcin*** $C_{15}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von β-Phenäthyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (DOHME, COX, MILLER, *Am. Soc.* 48, 1692; KLARMANN, *Am. Soc.* 48, 2364). — Krystalle. F: 70—71° (unkorr.) (KL.). Kp_{16}: 240—245° (D., C., M.). Gibt mit Eisenchlorid nach einiger Zeit einen grünlichgelben Niederschlag (KL.). — Bactericide Wirkung: KL.

2. ***4.4'-Dioxy-dibenzylmethan, 1.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_{15}H_{16}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4.4'-Dimethoxy-dibenzylmethan, 1.3-Bis-[4-methoxy-phenyl]-propan, Dianisylmethan $C_{17}H_{20}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrierung von 4.4'-Dimethoxy-chalkon in Gegenwart von Palladiumchlorid in Aceton bei ca. 18° (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 297). — Blättchen (aus Methanol). F: 45—46°.

3. ***Phenyl-[2-oxy-β-phenäthyl]-carbinol, α-Phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propylalkohol, 2-Oxy-hydrochalkol*** $C_{15}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (H 1010). *B.* In geringer Menge neben 2-Benzyl-cumaran bei der Behandlung von 2-Benzoyl-cumaron mit Natrium in absol. Alkohol (STOERMER, CHYDENIUS, SCHINN, *B.* **57**, 78). — Nadeln (aus Toluol). F: 94°. Kp_{15}: 210°. Läßt sich der alkal. Lösung teilweise durch Äther entziehen. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Bildet ein Monophenylurethan (F: 124°) und ein Bis-phenylurethan (F: 52°).

4. ***1.3-Diphenyl-propandiol-(1.2), α.γ-Diphenyl-propylenglykol, α-Phenyl-α'-benzyl-äthylenglykol*** $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$[1]. Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Dibenzylketon (LÉVY, GOMBINSKA, *C. r.* **188**, 712).

2-Methoxy-1.3-diphenyl-propanol-(1), α-Phenyl-α'-benzyl-äthylenglykol-α'-methyläther $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Hydrierung von Phenyl-[β-methoxy-styryl]-keton bei Gegenwart von kolloidem Palladium in Alkohol (MALKIN, ROBINSON, *Soc.* **127**, 377). — Öl. Kp_{15}: 197°. Leicht löslich. — Die Lösung in Schwefelsäure ist rot und wird beim Erhitzen fast farblos, unter gleichzeitiger Abscheidung einer tief blaugrauen Masse.

α-Phenyl-α'-benzyl-äthylenglykol-monoacetat $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.3-Diphenyl-propen durch mehrtägige Einw. von Acetpersäure (BÖESEKEN, ELSEN, *R.* **48**, 364, 365). — Sirup.

5. ***1.2 (oder 1.3)-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_{15}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$ oder $HO\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

1.2 (oder 1.3)-Bis-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{17}H_{20}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_2H_4\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 1011). Der von MOUREU (*Bl.* [3] **19**, 401; *A. ch.* [7] **15**, 131) so formulierten Verbindung kommt vermutlich eine andere Konstitution zu (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 297 Anm. 1).

6. ***4.α'-Dioxy-α-methyl-dibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-oxy-phenyl]-propanol-(1)*** $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

1-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-propanol-(1), α-Phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-propylalkohol $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-hydratropaaldehyd und Phenylmagnesiumbromid (LÉVY, GALLAIS, ABRAGAM, *Bl.* [4] **43**, 880). — Kp_{18}: 210—215°. — Gibt bei der Destillation in Gegenwart von Bimsstein-Schwefelsäure 1-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1).

7. ***α.α'-Dioxy-α-methyl-dibenzyl, 1.2-Diphenyl-propandiol-(1.2), α.β-Diphenyl-propylenglykol, α-Methyl-α.α'-diphenyl-äthylenglykol, Methylhydrobenzoin*** $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_5$ (H 1011; E I 492). Infolge der Anwesenheit von 2 asymm. Kohlenstoffatomen existiert Methylhydrobenzoin in zwei racemischen Formen, die als α- und β-Methylhydrobenzoin bezeichnet werden; von den opt.-akt. Modifikationen sind bisher nur die rechtsdrehenden Formen beschrieben. Zur Konfiguration dieser Verbindungen vgl. ROGER, *Helv.* **12**, 1060; *Bio. Z.* **230** [1931], 320; MCKENZIE, RITCHIE, *B.* **70** [1937], 27, 28.

a) Niedrigerschmelzende inaktive Form, dl-α-Methylhydrobenzoin. *B.* Durch Einw. von Phenylacetylcarbinol auf Phenylmagnesiumbromid (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1360). Beim Kochen von α-Methyl-α.α'-diphenyl-äthylenoxyd mit angesäuertem Wasser (T., L.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94—96°.

b) Rechtsdrehende Form vom Schmelzpunkt 93—94°, (+)-α-Methylhydrobenzoin. *B.* Durch Umsetzung von (—)-Phenyl-acetyl-carbinol mit Phenylmagnesiumbromid in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (NEUBERG, OHLE, *Bio. Z.* **127**, 335; ROGER, *Bio. Z.* **230** [1931], 326, 327; vgl. a. v. AUWERS, MAUSS, *Bio. Z.* **192**, 205). — Nadeln (aus Petroläther + Schwefelkohlenstoff). F: 92—93°; der Schmelzpunkt sinkt bei längerem Aufbewahren bis auf 84—89° (R.); F: 83—84° (N., O.). $[\alpha]_D^{20}$: +31,1° (Aceton; c = 2), +40,6° (Alkohol; c = 1) (R.); $[\alpha]_D^{17}$: +31,9° (Aceton; c = 3); $[\alpha]_D^{18}$: +45,1° (Alkohol; c = 3) (N., O.). — Gibt beim Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,07) α.α-Diphenyl-propionaldehyd (N., O.).

[1]) Diese Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von LÉVY, DVOLEITZKA-GOMBINSKA (*Bl.* [4] **49** [1931], 1772, 1774) näher beschrieben.

c) Höherschmelzende inaktive Form, dl-β-Methylhydrobenzoin (H 1011; E I 492). *B.* Aus Methylglyoxal und Phenylmagnesiumbromid in Äther (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* **59**, 858). Zur Bildung aus Benzoin und Methylmagnesiumjodid vgl. MEISENHEIMER, *A.* **456**, 147. — F: 102,5—103° (FI., T.), 104° (v. AUWERS, MAUSS, *Bio. Z.* **192**, 222), 104—105° (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1361), 106—107° (NEUBERG, OHLE, *Bio. Z.* **127**, 338).

Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Gegenwart von Bimsstein $\alpha.\alpha$-Diphenyl-propionaldehyd und ms-Methyl-desoxybenzoin (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **33**, 739 Anm. 1). $\alpha.\alpha$-Diphenyl-propionaldehyd entsteht auch beim Kochen mit 50%iger Oxalsäure (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 871), beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **143** [1906], 127, 651 Anm., 1243; *A. ch.* [8] **16**, 253) und beim Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,07) (v. AUWERS, MAUSS, *Bio. Z.* **192**, 222) und tritt neben 2.5-Dimethyl-2.3.5.6-tetraphenyl-1.4-dioxan beim Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,55) oder mit Phosphorpentoxyd in Benzol auf (MCKENZIE, ROGER, *Soc.* **125**, 2152; LÉVY), während man bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure ms-Methyl-desoxybenzoin (TIFFENEAU, ORECHOW, *C. r.* **171**, 401; *Bl.* [4] **29**, 427; MCK., R., *Soc.* **125**, 850, 852) und geringe Mengen $\alpha.\alpha$-Diphenyl-aceton (MCK., R.) erhält. Der von TIFFENEAU, DORLENCOURT (*A. ch.* [8] **16** [1909], 237, 253) durch Einw. von Phosphorpentoxyd in Benzol erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{24}$ ist 2-Phenyl-inden gewesen, das bei dieser Reaktion neben $\alpha.\alpha$-Diphenyl-propionaldehyd und 2.5-Dimethyl-2.3.5.6-tetraphenyl-1.4-dioxan entsteht (BLUM-BERGMANN, *B.* **65** [1932], 112, 120).

Hypnotische Wirkung: TIFFENEAU, TORRES, *C. r.* **178**, 238.

d) Rechtsdrehende Form vom Schmelzpunkt 80—81°, (+)-β-Methylhydrobenzoin (E I 492). Zur Bildung aus d(−)-Benzoin und Methylmagnesiumjodid nach MCKENZIE, WREN (*Soc.* **97** [1910], 473) vgl. ROGER, *Bio. Z.* **230** [1931], 328. — F: 80—81° (R.). $[\alpha]_D^{20}$: +30,9 (Aceton; c = 2), +21,3 (Alkohol; c = 2) (R.). — Liefert mit verd. Schwefelsäure (D: 1,55) linksdrehendes 2.5-Dimethyl-2.3.5.6-tetraphenyl-1.4-dioxan, mit konz. Schwefelsäure ms-Methyl-desoxybenzoin (MCKENZIE, ROGER, *Soc.* **125**, 2152).

8. ***4.4'-Dioxy-α-äthyl-diphenylmethan, 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_{15}H_{16}O_2 = C_2H_5\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$ (H 1011). Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Phenol, 4-Propenyl-phenol und wenig 4-Propyl-phenol (v. BRAUN, *A.* **472**, 73). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° entsteht in der Hauptsache 4-Propyl-phenol.

9. ***4.α-Dioxy-α-äthyl-diphenylmethan, 1-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-propanol-(1)*** $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

1-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanol-(1), Äthyl-phenyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-benzophenon und Äthylmagnesiumbromid in Äther (LÉVY, GALLAIS, ABRAGAM, *Bl.* [4] **43**, 875). — Viscoses Öl. Kp_{13-14}: 20°. n_D^{20}: 1,583. — Gibt bei der Destillation 1-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1).

10. ***1-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-propanol-(2), β-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-isopropylalkohol*** $C_{15}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot OH$.

1-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanol-(2), β-Phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-isopropylalkohol $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-acetaldehyd und Methylmagnesiumjodid (LÉVY, GALLAIS, ABRAGAM, *Bl.* [4] **43**, 880). — Liefert beim Erhitzen mit Bimsstein, der mit Schwefelsäure getränkt ist, 1-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1).

11. ***1-Phenyl-1-[2-oxy-phenyl]-propanol-(3), γ-Phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propylalkohol*** $C_{15}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Phenyl-3.4-dihydro-cumarin mit Natrium in Alkohol (GREENWOOD, NIERENSTEIN, *Soc.* **117**, 1597). — Öl. Erstarrt nicht in Kältemischung. Kp_{11}: 197—199°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad 4-Phenyl-chroman.

12. ***1.1-Diphenyl-propandiol-(1.2), α.α-Diphenyl-propylenglykol, α-Methyl-α'.α'-diphenyl-äthylenglykol*** $C_{15}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (H 1011). *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf dl-α-Brom-propionsäure (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 454), auf Methylbenzoylcarbinol (v. AUWERS, MAUSS, *Bio. Z.* **192**, 212, 226) und auf dl-Lactid (Syst. Nr. 2759) (NEUBERG, OHLE, *Bio. Z.* **127**, 338, vgl. v. AU., M., *Bio. Z.* **192**, 205). — F: 95,5° (N., O.), 95—96° (v. AU., M.; MCKENZIE, ROGER, *Soc.* **125**, 851), 93° (PETERS, Mitarb.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (N., O.). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Benzophenon und

Essigsäure (P., Mitarb.). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder beim Behandeln mit kalter konz. Schwefelsäure entsteht α.α-Diphenyl-aceton (McK., R.). Gibt mit Benzoylchlorid in überschüssigem Pyridin α.α-Diphenyl-propylenglykol-β-benzoat (v. Au., M.).

13. ***4.4'-Dioxy-α.α-dimethyl-diphenylmethan, 2.2-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_{15}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C(C_6H_4 \cdot OH)_2$ (H 1011; E I 493). Zur Bildung aus Phenol und Aceton vgl. A. Müller, *Ch. Z.* **45**; 632; *C.* **1921** III, 721; Chem. Fabr. Albert, D.R.P. 494778; *C.* **1930** II, 1291; *Frdl.* **16**, 1983. — Kp_{13}: 250—252° (v. Braun, *A.* **472**, 65). — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck 4-Isopropyl-phenol und andere Produkte (v. Br.). Bei der Hydrierung in Gegenwart eines Kupfer, Kobalt und Mangan enthaltenden Nickelkatalysators unter Druck bei 170° erhält man 1-Isopropyl-cyclohexanol-(4) und Cyclohexanol (Schering-Kahlbaum A.-G., D.R.P. 478273; *C.* **1929** II, 1072; *Frdl.* **16**, 2883); in Gegenwart eines wismuthaltigen Nickelkatalysators entstehen 4-Isopropyl-phenol und Phenol (Sch.-K. A.-G., D.R.P. 467640; *C.* **1931** I, 1829; *Frdl.* **16**, 2882). Zur Hydrierung unter verschiedenen Bedingungen vgl. ferner v. Braun, *A.* **472**, 67. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° entstehen Phenol und 1.3-Dimethyl-1.3-bis-[4-oxy-phenyl]-cyclobutan(?) (v. Br.). Überführung in eine gerbend wirkende Sulfonsäure: BASF, D.R.P. 409984; *Frdl.* **14**, 582. — Abführende Wirkung bei Katzen: Kaufmann, *Z. ang. Ch.* **40**, 859.

14. ***4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan*** $C_{15}H_{16}O_2$, Formel I (H 1012). Überführung in eine gerbend wirkende Sulfonsäure: BASF, D.R.P. 409984; *Frdl.* **14**, 582.

I. $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ II. $(HO)(CH_3)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)(CH_3)$

15. ***6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan*** $C_{15}H_{16}O_2$, Formel II (vgl. E I 493). Überführung in gerbend wirkende Sulfonsäuren: BASF, D.R.P. 409984; *Frdl.* **14**, 582.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{18}O_2$.

1. ***1.4-Diphenyl-butandiol-(1.4), α.α'-Diphenyl-tetramethylenglykol*** $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ (E I 493). Beim Erwärmen mit 2 Mol Phosphortribromid in Toluol liefern beide Formen 1.4-Dibrom-1.4-diphenyl-butan vom Schmelzpunkt 139° (E II 5, 519) (Bachér, *J. pr.* [2] **120**, 337).

2. ***2-Methyl-1-phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-propanol-(2), β-Phenyl-β'-[4-oxy-phenyl]-tert.-butylalkohol*** $C_{16}H_{18}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

2-Methyl-1-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-propanol-(2), β-Phenyl-β'-[4-methoxy-phenyl]-tert.-butylalkohol $C_{17}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Methoxy-phenylaceton und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (Le Brazidec, *Bl.* [4] **31**, 264). — Kp_{15}: 225—230°. — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder besser beim Erhitzen mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure 2-Methyl-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1).

3. ***2-Methyl-1.3-diphenyl-propandiol-(1.3), β-Methyl-α.α'-diphenyl-trimethylenglykol*** $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ (vgl. H 1013). *B.* Ein bei 53—60° schmelzendes Gemisch von Stereoisomeren entsteht neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid mit Benzaldehyd in Äther (Meisenheimer, *A.* **446**, 85).

4. ***α.α'-Dioxy-α-äthyl-dibenzyl, 1.2-Diphenyl-butandiol-(1.2), α-Äthyl-α.α'-diphenyl-äthylenglykol, Äthylhydrobenzoin*** $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot C_6H_5$. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. die Angaben bei Methylhydrobenzoin (S. 976); vgl. a. Pascual, *An. Soc. españ.* **26**, 219; *C.* **1928** II, 2638.

a) Niedrigerschmelzende inaktive Form, dl-α-Äthylhydrobenzoin. *B.* Aus dl-Phenylpropionylcarbinol und 5 Mol Phenylmagnesiumbromid (Tiffeneau, Lévy, *Bl.* [4] **41**, 1361). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105—106°. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure α.α-Diphenyl-butyraldehyd (T., L., *C. r.* **178**, 1725). Liefert mit Aceton und Chlorwasserstoff 1.2-Isopropylidendioxy-1.2-diphenyl-butan vom Schmelzpunkt 62—63° (T., L., *Bl.* [4] **41**, 1361).

b) Rechtsdrehende Form vom Schmelzpunkt 89—90°, (+)-α-Äthylhydrobenzoin. *B.* Beim Kochen von (−)-Phenyl-propionyl-carbinol mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Roger, *Helv.* **12**, 1065). — Nadeln (aus Benzin). F: 89—90°. $[\alpha]_D^{15}$: +5,6° (Aceton; c = 2), +35° (Benzol; c = 4); $[\alpha]_D^{17}$: +31,5° (Chloroform; c = 2,6). Leicht löslich

in Chloroform, löslich in Benzol, Aceton und absol. Alkohol, schwer in Petroläther. Konz. Schwefelsäure gibt mit wenig Substanz eine hellgrüne, mit mehr Substanz eine tiefrote Färbung.

c) Höherschmelzende inaktive Form, dl-β-Äthylhydrobenzoin (E I 493). *B.* Durch Einw. von Benzoin auf Äthylmagnesiumbromid (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1361). — F: 116—117° (T., L.). — Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,14) (T., ORECHOW, *Bl.* [4] **29**, 428) oder mit 50%iger Oxalsäure-Lösung (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 875) α.α-Diphenylbutyraldehyd; beim Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,55) entstehen inakt. 2.5-Diäthyl-2.3.5.6-tetraphenyl-1.4-dioxan und Äthylbenzhydrylketon (MCKENZIE, ROGER, *Soc.* **125**, 2154; LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 875). Gibt mit Aceton in Gegenwart von Chlorwasserstoff 1.2-Isopropylidendioxy-1.2-diphenyl-butan vom Schmelzpunkt 42° (T., L.). — Hypnotische Wirkung: TIFFENEAU, TORRES, *C. r.* **178**, 238.

d) Rechtsdrehende Form vom Schmelzpunkt 96,5—97,5°, (+)-β-Äthylhydrobenzoin (E I 493). Zur Bildung aus linksdrehendem Benzoin und Äthylmagnesiumbromid nach MCKENZIE, WREN (*Soc.* **97** [1910], 478) vgl. ROGER, *Helv.* **12**, 1065. — $[\alpha]_D^{20}$: +21,7° (Benzol; c = 2), +25,4° (Aceton; c = 2), +18,3° (Alkohol; c = 2) (R.). — Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,55) linksdrehendes 2.5-Diäthyl-2.3.5.6-tetraphenyl-1.4-dioxan (MCKENZIE, ROGER, *Soc.* **125**, 2154).

5. ***α.α'-Dioxy-α.α'-dimethyl-dibenzyl, 2.3-Diphenyl-butandiol-(2.3), α.α'-Dimethyl-α.α'-diphenyl-äthylenglykol, Acetophenonpinakon*** $C_{16}H_{18}O_2$ = $C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_5$. Nach den Angaben von RAMART-LUCAS, BICQUARD (*C. r.* **194** [1932], 189) über die Lichtabsorption der beiden Stereoisomeren läßt sich das bei 122° schmelzende Acetophenonpinakon als racemische Form, das bei 117—118° schmelzende als Meso-Form auffassen. Eine von TIFFENEAU, LÉVY (*Bl.* [4] **41**, 1362) aus Benzil und Methylmagnesiumjodid erhaltene, als Acetophenonpinakon vom Schmelzpunkt 87° angesehene Substanz ist als Gemisch aus der niedrigerschmelzenden Form und ms-Methyl-desoxybenzoin erkannt worden (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *Bl.* [4] **45**, 727). Die Natur des bei 86—87° schmelzenden Acetophenonpinakons von CIAMICIAN, SILBER (E I 493) ist unbekannt.

a) Bei 122° schmelzende Form (H 1013; E I 493). *B.* Entsteht aus Acetophenon bei aufeinanderfolgender Einw. von Natrium oder Natriumamid und Acetylen in Äther, neben wenig Methyl-acetylenyl-phenyl-carbinol (RUPE, GIESLER, *Helv.* **11**, 668), bei der Einw. von Magnesium in Methanol, neben größeren Mengen Methylphenylcarbinol (ZECHMEISTER, ROM, *A.* **468**, 124) und bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und gesättigter alkoholischer Salzsäure bei 15—20°, neben anderen Produkten (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* **430**, 157, 158). Zur Bildung durch Reduktion von Acetophenon mit Magnesiumamalgam (JOHLIN, *Am. Soc.* **39**, 292) vgl. RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *Bl.* [4] **45**, 726; zur Bildung durch Umsetzung von Diacetyl mit Phenylmagnesiumbromid (JOHLIN) vgl. TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1362. Entsteht entgegen der Angabe von JOHLIN (E I 493) nicht bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Benzil (R.-L., S.-L., *Bl.* [4] **41**, 727; vgl. T., L.). — Darstellung durch Reduktion von Acetophenon mit Natrium und feuchtem Äther in Gegenwart von Toluol: EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1164. — Pseudotetragonal (RIVA, *Z. Kr.* **26** [1896], 218; vgl. P. GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. 5 [Leipzig 1919], S. 203). F: 121° (EVANS, MABBOTT, TURNER), 121—122° (RUPE, GIESLER; TIFFENEAU, LÉVY), 122° (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *Bl.* [4] **45**, 726), 124° (ZECHMEISTER, ROM). Ultraviolett-Absorptionsspektrum: R.-L., *C. r.* **189**, 803; R.-L., S.-L., *Bl.* [4] **45**, 720; R.-L., BICQUARD, *C. r.* **194** [1932], 189; LEY, RINKE, *B.* **56**, 772.

Liefert beim Überleiten über Kupfer bei 130—200° Acetophenon (YAMAGUCHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 65; *C.* **1926** II, 199). Beim Erhitzen auf 300° in Gegenwart von Kieselgur erhält man α-Methyl-α.α-diphenyl-aceton und ein öliges Gemisch aus dieser Verbindung und ω.ω-Dimethyl-ω-phenyl-acetophenon(?); oberhalb 350° bilden sich außerdem mit steigender Temperatur zunehmende Mengen 3-Methyl-2-phenyl-inden, das bei 500—550° als Hauptprodukt auftritt (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* **188**, 1301; *Bl.* [4] **45**, 730; vgl. BLUM-BERGMANN, *B.* **65** [1932], 110). Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure in der Kälte α-Methyl-α.α-diphenyl-aceton (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **41**, 1362; R.-L., S.-L., *C. r.* **188**, 1303; *Bl.* [4] **45**, 732).

b) Bei 117—118° schmelzende Form. *B.* Durch Einw. von 5 Mol Methylmagnesiumjodid auf Benzil oder auf Methylbenzoin (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *Bl.* [4] **45**, 727). — F: 117° (R.-L., S.-L.), 118° (R.-L., *C. r.* **189**, 803). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: R.-L., *C. r.* **189**, 803; R.-L., BICQUARD, *C. r.* **194** [1932], 189. — Verhält sich beim Erhitzen und bei der Einw. von konz. Schwefelsäure oder Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure wie die höherschmelzende Form (R.-L., S.-L.).

6. ***4.4'-Dioxy-α-propyl-diphenylmethan, 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-butan, 4.4'-Butyliden-di-phenol*** $C_{16}H_{18}O_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$ (H 1014). Krystalle (aus Toluol). F: 136—137° (BAEKELAND, BENDER, *J. ind. Eng. Chem.* **17**, 233; *C.* **1925** I, 2730). Kp_{22}: 270—273° (B., B.); Kp_{12}: 270° (v. BRAUN, *A.* **472**, 73). — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° 4-Butyl-phenol (v. BR.). Bei der Druckhydrierung bei etwa 220° entsteht 1-[4-Oxy-cyclohexyl]-1-[4-oxy-phenyl]-butan neben Cyclohexanol und 1-Butyl-cyclohexanol-(4) (v. BR.). Überführung in ein Harz durch Erhitzen mit Hexamethylentetramin: BAEKELAND, BENDER.

7. ***1.1-Diphenyl-butandiol-(1.2). α-Äthyl-α'.α'-diphenyl-äthylenglykol*** $C_{16}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von α-Oxy-buttersäure-äthylester mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (ROGER, *Helv.* **12**, 1063). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 115—116°. — Konz. Schwefelsäure gibt mit wenig Substanz eine hellgrüne, mit mehr Substanz eine schmutzigbraune Färbung. Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure Äthylbenzhydrylketon und andere Produkte.

β.β'-Dioxy-α-methyl-α'-äthyl-β.β.β'.β'-tetraphenyl-diäthyläther, β-Methyl-β'-äthyl-α.α.α'.α'-tetraphenyl-diäthylenglykol $C_{31}H_{32}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Aus α-Methyl-α'-äthyl-diglykolsäure-diäthylester (E I 3, 217) bei der Einw. von 4 Mol Phenylmagnesiumjodid in Äther (GODCHOT, *C. r.* **184**, 821). — Krystalle. F: 142—143°. Löslich in Äther und Alkohol. — Liefert beim Erhitzen in Eisessig-Lösung 2-Methyl-6-äthyl-3.3.5.5-tetraphenyl-1.4-dioxan.

8. ***4.4'-Dioxy-α-methyl-α-äthyl-diphenylmethan, 2.2-Bis-[4-oxy-phenyl]-butan*** $C_{16}H_{18}O_2 = C_2H_5\cdot C(CH_3)(C_6H_4\cdot OH)_2$ (H 1014). Zur Bildung nach ZINCKE, GOLDEMANN, *A.* **362** [1908], 205 vgl. v. BRAUN, *A.* **472**, 71; A. MÜLLER, *Ch. Z.* **45**, 632; *C.* **1921** III, 721; Chem. Fabr. Albert, D.R.P. 494778; *C.* **1930** II, 1291; *Frdl.* **16**, 1983. — F: 133—134° (Ch. F. A.). Kp_{12}: 250—253° (v. BR.). — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Bildung von Phenol, 4-sek.-Butylphenol, 4-[α-Methyl-α-propenyl]-phenol und harzigen Produkten (v. BRAUN, *A.* **472**, 71). Phenol und sek.-Butyl-phenol entstehen auch bei der Druckhydrierung in Gegenwart eines wismuthaltigen Nickelkatalysators (SCHERING-KAHLBAUM A. G., D.R.P. 467640; *Frdl.* **16**, 2882) und beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100°, neben harzigen Produkten (v. BRAUN). Bei der Druckhydrierung in Gegenwart eines Kupfer, Kobalt und Mangan enthaltenden Nickelkatalysators bei 170° bilden sich 1-sek.-Butyl-cyclohexanol-(4) und Cyclohexanol (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D. R. P. 478273; *Frdl.* **16**, 2883).

9. ***2-Methyl-1.1-diphenyl-propandiol-(1.2). α.α-Dimethyl-α'.α'-diphenyl-äthylenglykol*** $C_{16}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (E I 494). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *Bl.* [4] **45**, 720; vgl. R.-L., *C. r.* **189**, 803. — Gibt beim Erhitzen in Gegenwart von Kieselgur dieselben Produkte wie die stereoisomeren Acetophenonpinakone (S. 979) (R.-L., S.-L., *Bl.* [4] **45**, 720). Gibt beim Behandeln mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure ω.ω-Dimethyl-ω-phenyl-acetophenon; mit kalter konzentrierter Schwefelsäure erhält man α-Methyl-α.α-diphenyl-aceton (R.-L., S.-L.; vgl. dagegen die abweichenden Angaben im Ergw. I).

10. ***6.6'-Dioxy-3.3'.α-trimethyl-diphenylmethan, 1.1-Bis-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-äthan*** $C_{16}H_{18}O_2$, Formel I auf S. 981.

2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthan $C_{18}H_{19}O_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus p-Kresol-methyläther und Chloral in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bei höchstens 0° (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3146). — Krystalle (aus Chloroform). F: 159°.

2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[6-äthoxy-3-methyl-phenyl]-äthan $C_{20}H_{23}O_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3146). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 128°.

2.2-Dibrom-1.1-bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthan $C_{18}H_{20}O_2Br_2 = CHBr_2\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3146). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 152°.

2.2-Dibrom-1.1-bis-[6-äthoxy-3-methyl-phenyl]-äthan $C_{20}H_{24}O_2Br_2 = CHBr_2\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3146). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131°.

2.2.2-Tribrom-1.1-bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthan $C_{18}H_{19}O_2Br_3 = CBr_3\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3146). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 192°.

2.2.2-Tribrom-1.1-bis-[6-äthoxy-3-methyl-phenyl]-äthan $C_{20}H_{23}O_2Br_3 = CBr_3\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3146). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 171°.

11. ***6.6'-Dioxy-3.3'-diäthyl-diphenyl*** $C_{16}H_{18}O_2$, Formel II. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt. — *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von Äthylbenzol oder 4-Äthyl-phenol in Aceton + wäßr. Schwefelsäure an einer Blei(IV)-oxyd-Anode (ONO, *Helv.* **10**, 49). — Nädelchen (aus wäßr. Alkohol). F: 131°. — Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung olivgrün.

I. (CH_3, OH)C_6H_3·CH(CH_3)·C_6H_3(CH_3, OH) II. (C_2H_5)(HO)C_6H_3—C_6H_3(C_2H_5)(OH) III. (H_3C, OH, CH_3)C_6H_2—C_6H_2(HO, CH_3, CH_3)

12. ***2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl,*** Di-asymm.-m-xylenol $C_{16}H_{18}O_2$, Formel III (H 1015). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von m-Xylol in Aceton + wäßr. Schwefelsäure oder von 4-Oxy-m-xylol in 1n-Schwefelsäure an einer Blei(IV)-oxyd-Anode (FICHTER, MEYER, *Helv.* **8**, 77). Neben anderen Produkten bei der Einw. von alkoh. Schwefelsäure auf 4-Azido-m-xylol (BAMBERGER, BRUN, *Helv.* **7**, 116). — F: 137,5—138,5° (B., B.).

2-Oxy-2'-methoxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl $C_{17}H_{20}O_2$ = HO·$C_6H_2(CH_3)_2$·$C_6H_2(CH_3)_2$·O·CH_3. *B.* Aus 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (FICHTER, MEYER, *Helv.* **8**, 80). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 88°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

2.2'-Diacetoxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl $C_{20}H_{22}O_4$ = CH_3·CO·O·$C_6H_2(CH_3)_2$·$C_6H_2(CH_3)_2$·O·CO·CH_3. Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 109,5° (FICHTER, MEYER, *Helv.* **8**, 80). Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

13. ***3.6-Dioxy-4-vinyl-1.2.3.4.11.12-hexahydro-phenanthren*** $C_{16}H_{18}O_2$, Formel IV (R = H).

3-Oxy-6-methoxy-4-vinyl-1.2.3.4.11.12-hexahydro-phenanthren $C_{17}H_{20}O_2$, Formel IV (R = CH_3). Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei des-N-Methyl-dihydrothebakodin, Syst. Nr. 1869.

14. ***1.2-Dioxy-1.2-diäthyl-acenaphthen, 1.2-Diäthyl-acenaphthylenglykol*** $C_{16}H_{18}O_2$, Formel V (E I 494). Zur Bildung aus Acenaphthenchinon und Äthylmagnesiumbromid vgl. MAXIM, *Bl.* [4] **43**, 776. — F: 197°. Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Eisessig 1.2-Diäthyliden-acenaphthen.

IV. (O·R); CH:CH; CH; CH—CH_2; CH_2; CH— CH; CH_2:CH; OH V. HO OH; C_2H_5·C——C·C_2H_5 VI. OH; H_2C; CH; CH_2; H_2C; CH; CH; CH_2; CH_2; CH; CH_2; OH

15. ***9.10-Dioxy-1.4; 5.8-dimethylen-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, 1.4; 5.8-Dimethylen-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthrahydrochinon*** $C_{16}H_{18}O_2$, Formel VI. *B.* Durch Hydrierung von 1.4;5.8-Dimethylen-1.4.5.8-tetrahydro-anthrachinon (Syst. Nr. 681) in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2354, 2371). Beim Behandeln von Tetrahydro-biscyclopentadienchinon (1.4;5.8-Dimethylen-dodekahydroanthrachinon; Syst. Nr. 673) mit ca. 2 Mol Brom in Chloroform (D., A., *B.* **62**, 2353, 2371). — Nadeln (aus Alkohol und Eisessig). F: 289°. Mäßig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 1.4;5.8-Dimethylen-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthrachinon (Syst. Nr. 675).

Diacetat $C_{20}H_{22}O_4$ = $C_{16}H_{16}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus Essigester). F: 226° (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2371).

6. Dioxy-Verbindungen $C_{17}H_{20}O_2$.

1. ***1-Phenyl-2-benzyl-butandiol-(1.2), 2-Äthyl-1.3-diphenyl-propandiol-(1.2), α-Äthyl-α'-phenyl-α-benzyl-äthylenglykol*** $C_{17}H_{20}O_2$ = C_6H_5·CH_2·C(C_2H_5)(OH)·CH(OH)·C_6H_5. F: 115—116° (TIFFENEAU, LÉVY, JULLIEN, *Bl.* [4] **49** [1931], 1792). — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 1.2-Diphenyl-pentanon-(3) und geringe Mengen 1.3-Diphenyl-pentanon-(2) (T., L., *C. r.* **186**, 86; T., L., J., *Bl.* [4] **49**, 1794).

2. ***1-Phenyl-2-benzyl-butandiol-(2.3). 1.1'-Dibenzyl-propandiol-(1.2). α-Methyl-α'.α'-dibenzyl-äthylenglykol*** $C_{17}H_{20}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Milchsäureäthylester und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (Lévy, *Bl.* [4] **39**, 69). — F: 34—35°. Kp_{34}: 241—243°. — Liefert beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure α.α-Dibenzyl-aceton.

3. ***1.2-Diphenyl-pentandiol-(1.2), α-Propyl-α.α'-diphenyl-äthylenglykol, Propylhydrobenzoin*** $C_{17}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoin und Propylmagnesiumjodid (Billard, *Bl.* [4] **29**, 433). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und siedendem Benzol, sehr schwer in kaltem Alkohol und Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure ms-Propyl-desoxybenzoin und geringere Mengen Propylbenzhydrylketon. Beim Kochen mit krystallisierter Oxalsäure oder mit 25%iger Schwefelsäure erhält man Propyldiphenylacetaldehyd und wenig Propylbenzhydrylketon.

4. ***3.4-Dioxy-2-methyl-3.4-diphenyl-butan, 2-Methyl-3.4-diphenyl-butandiol-(3.4), α-Isopropyl-α.α'-diphenyl-äthylenglykol, Isopropylhydrobenzoin*** $C_{17}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***Höherschmelzendes Isopropylhydrobenzoin.*** *B.* Neben niedrigerschmelzenden Isopropylhydrobenzoin(?) und anderen Produkten aus Benzoin und Isopropylmagnesiumbromid in Äther (Danilow, Ж. **52**, 400, 412; *C.* **1923** III, 1017; Tiffeneau, Orechow, *Bl.* [4] **33**, 208). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 107—108° (T., O.), 108,5° (D.). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Petroläther (T., O.). — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid + Natriumacetat in Benzol ein Monoacetat (s. u.). Löst sich in eiskalter konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (D.) und geht dabei in Isopropylbenzhydrylketon über (T., O.). Liefert bei längerem Kochen mit 20—25%iger Schwefelsäure Isopropylbenzhydrylketon und Isopropyl-diphenyl-acetaldehyd (T., O.; vgl. D.). — Hypnotische Wirkung: Tiffeneau, Torres, *C. r.* **178**, 238.

Monoacetat $C_{19}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropyl-hydrobenzoin (F: 108,5°) durch Kochen mit Acetylchlorid und Natriumacetat in Benzol (Danilow, Ж. **52**, 402; *C.* **1923** III, 1017). — Plättchen oder Nadeln (aus Ligroin). F: 124—125°.

b) ***Niedrigerschmelzendes Isopropylhydrobenzoin (?)*** $C_{17}H_{20}O_2$. *B.* Neben Isopropylhydrobenzoin (F: 108,5°) bei der Umsetzung von Benzoin mit Isopropylmagnesiumjodid in Äther; Isolierung erfolgt durch Behandlung mit Acetylchlorid und Natriumacetat in Benzol und Krystallisation aus Ligroin (Danilow, Ж. **52**, 402; *C.* **1923** III, 1017). — Stäbchen (aus Ligroin). F: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol; scheidet sich beim Verdunsten alkoh. Lösungen ölig aus.

5. ***2-Methyl-4.4-diphenyl-butandiol-(2.3), α.α-Dimethyl-α'-benzhydryl-äthylenglykol*** $C_{17}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Benzhydryl-glykolsäure-äthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (Lévy, *Bl.* [4] **39**, 71). — Zähe Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen sirupartig. Kp_{37}: 235—236°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure Isopropyl-benzhydryl-keton.

6. ***tert.-Butyl-phenyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol*** $C_{17}H_{20}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_3$.

tert.-Butyl-phenyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol $C_{18}H_{22}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_3$ (E I 495). Beim Leiten der Dämpfe über Kieselgur bei 300—400° oder besser beim Erwärmen mit Bromwasserstoff-Eisessig auf 40—50° erhält man 2-Methyl-3-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1) (Ramart, *C. r.* **179**, 634, 852).

7. ***4.4'-Dioxy-2.2'.α.α-tetramethyl-diphenylmethan, 2.2-Bis-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-propan, 4.4'-Isopropyliden-di-m-kresol*** $C_{17}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Aceton auf 2 Mol m-Kresol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 0—5° oder bei gewöhnlicher Temperatur, in Gegenwart von Chlorwasserstoff und wasserfreiem Magnesiumsulfat oder in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (Schering-Kahlbaum A.-G., D.R.P. 494508, 497414, 499436; *C.* **1930** II, 3239; *Frdl.* **16**, 2886, 2887, 2888; vgl. a. v. Braun, *A.* **472**, 70; A. Müller, *Ch. Z.* **45**, 632; *C.* **1921** III, 721). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131—132° (Sch.-K. A.-G.). Kp_{12}: 230—235° (v. Br.).

[Formel: HO·C₆H₃(CH₃)·C(CH₃)₂·C₆H₃(CH₃)·OH]

Diacetat $C_{21}H_{24}O_4 = [CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)]_2C(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 84—85° (Schering-Kahlbaum A.-G., D.R.P. 494508; *C.* **1930** II, 3239; *Frdl.* **16**, 2886).

8. ***4.4'-Dioxy-3.3'.α.α-tetramethyl-diphenylmethan, 2.2-Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan, 4.4'-Isopropyliden-di-o-kresol*** $C_{17}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel (E I 495). Zur Bildung aus o-Kresol und Aceton vgl. A. Müller, *Ch. Z.* **45**, 632; *C.* **1921** III, 721. — Liefert bei der Druckhydrierung in Gegenwart eines wismuthaltigen Nickelkatalysators bei ca. 160° 2-Methyl-4-isopropyl-phenol und o-Kresol (Schering-Kahlbaum A.-G., D.R.P. 467640; *Frdl.* **16**, 2882), in Gegenwart eines Kupfer, Kobalt und Mangan enthaltenden Nickelkatalysators 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexanol-(6) und 1-Methyl-cyclohexanol-(2) (Sch.-K. A.-G., D.R.P. 478273; *Frdl.* **16**, 2883). Überführung in eine gerbend wirkende Sulfonsäure: BASF, D.R.P. 409984; *Frdl.* **14**, 582.

HO·$C_6H_3(CH_3)$·$C(CH_3)_2$·$C_6H_3(CH_3)$·OH

9. ***4.α-Dioxy-5-methyl-2-isopropyl-diphenylmethan, 4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-benzhydrol, 4-[α-Oxy-benzyl]-carvacrol*** $C_{17}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

C_6H_5·CH(OH)·$C_6H_2(CH(CH_3)_2)(CH_3)$·O·R

4-Methoxy-5-methyl-2-isopropyl-benzhydrol, 4-[α-Oxy-benzyl]-carvacrol-methyläther $C_{18}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Durch Reduktion von 4-Benzoyl-carvacrol-methyläther mit Natrium in Alkohol (Bogert, Goldstein, *Am. Perfumer* **23**, 526; *C.* **1929** II, 3128). — Blättchen (aus Alkohol). F: 113,5° bis 114° (korr.).

10. ***4.4'-Dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan, 4.4'-Methylen-di-p-xylenol*** $C_{17}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel.

HO·$C_6H_2(CH_3)_2$·CH_2·$C_6H_2(CH_3)_2$·OH

3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan $C_{17}H_{16}O_2Br_4$ = HO·$C_6Br_2(CH_3)_2$·CH_2·$C_6Br_2(CH_3)_2$·OH (H 1016). *B.* Entsteht aus 3.6.4[1]-Tribrom-pseudocumenol (3.6.2[1]-Tribrom-5-oxy-pseudocumol, S. 482) beim Kochen mit 2 Mol 2-Chlor-dimethylanilin oder 2.5-Dichlor-dimethylanilin in Xylol oder, neben anderen Produkten, bei analoger Einw. von Dimethyl-o-toluidin, Dimethyl-o-anisidin, 4-Chlor-dimethylanilin oder 2-Nitro-dimethylanilin in Benzol oder Xylol (v. Auwers, Bullmann, *B.* **59**, 2725, 2736). — F: 234,5°.

7. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{22}O_2$.

1. ***3.4-Dioxy-1.6-diphenyl-hexan, 1.6-Diphenyl-hexandiol-(3.4), α.α'-Di-β-phenäthyl-äthylenglykol*** $C_{18}H_{22}O_2$ = C_6H_5·CH_2·CH_2·CH(OH)·CH(OH)·CH_2·CH_2·C_6H_5. *B.* Durch Hydrierung von Hydrocinnamoin in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (Kuhn, Rebel, *B.* **60**, 1571). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 132° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, mäßig in Eisessig und Äther, fast unlöslich in Wasser.

Diacetat $C_{22}H_{26}O_4$ = $[C_6H_5·CH_2·CH_2·CH(O·CO·CH_3)-]_2$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 70° (unkorr.) (Kuhn, Rebel, *B.* **60**, 1571). Leicht löslich in absol. Alkohol.

2. ***1.2-Dioxy-1-phenyl-2-benzyl-pentan, 1-Phenyl-2-benzyl-pentandiol-(1.2), α-Propyl-α'-phenyl-α-benzyl-äthylenglykol*** $C_{18}H_{22}O_2$ = C_6H_5·CH(OH)·C(OH)(CH_2·C_2H_5)·CH_2·C_6H_5.

a) Feste Form, α-Form. *B.* Aus Phenylbutyrylcarbinol und Benzylmagnesiumchlorid (Tiffeneau, Lévy, *Bl.* [4] **41**, 1360). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116° (T., L.; T., L., Jullien, *Bl.* [4] **49** [1931], 1792). — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 1.2-Diphenyl-hexanon-(3) (T., L., *C. r.* **186**, 86; *Bl.* [4] **41**, 1360; T., L., J.).

b) Flüssige Form, β-Form. *B.* Aus Phenyl-phenacetyl-carbinol und Propylmagnesiumbromid (Tiffeneau, Lévy, *Bl.* [4] **41**, 1360). — Viscoses Öl. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 1.2-Diphenyl-hexanon-(3).

3. ***2-Methyl-4-phenyl-3-benzyl-butandiol-(3.4), α-Isopropyl-α'-phenyl-α-benzyl-äthylenglykol*** $C_{18}H_{22}O_2$ = C_6H_5·CH(OH)·C(OH)(CH_2·C_6H_5)·CH(CH_3)$_2$. F: 90° (Tiffeneau, Lévy, Jullien, *Bl.* [4] **49** [1931], 1792). — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 4-Methyl-1.2-diphenyl-pentanon-(3) und ein bei 37° schmelzendes Produkt (T., L., *C. r.* **186**, 86; T., L., J.).

4. ***2.5-Bis-[4-oxy-phenyl]-hexan oder 2-Methyl-2.4-bis-[4-oxy-phenyl]-pentan*** $C_{18}H_{22}O_2$ = HO·C_6H_4·CH(CH_3)·CH_2·CH_2·CH(CH_3)·C_6H_4·OH oder HO·C_6H_4·CH(CH_3)·CH_2·C(CH_3)$_2$·C_6H_4·OH. *B.* Aus dem entsprechenden Diamin (Syst. Nr. 1787) beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und nachfolgenden Erwärmen (v. Braun, *A.* **472**, 42). — F: 106—107°. — Liefert ein dickflüssiges Acetylderivat.

Dimethyläther $C_{20}H_{26}O_2$ = $C_{18}H_{20}(O·CH_3)_2$. $Kp_{1,5}$: 192° (v. Braun, *A.* **472**, 42).

5. ***1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-hexan, 1.2-Diphenyl-hexandiol-(1.2), α-Butyl-α.α'-diphenyl-äthylenglykol, Butylhydrobenzoin*** $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoin und Butylmagnesiumjodid (BILLARD, *Bl.* [4] **29**, 439). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (B.). 1 g löst sich in 18 g Äther; sehr leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, schwer in kaltem Alkohol und in Petroläther (B.). — Liefert beim Behandeln mit eiskalter konzentrierter Schwefelsäure ca. 2 Tle. 1.1-Diphenyl-hexanon-(2) und ca. 1 Tl. 1.2-Diphenyl-hexanon-(1) (B.). Gibt beim Kochen mit geschmolzener Oxalsäure Butyl-diphenyl-acetaldehyd und 1.2-Diphenyl-hexanon-(1) (B.). — Hypnotische Wirkung: TIFFENEAU, TORRES, *C. r.* **178**, 238.

6. ***2-Methyl-4.5-diphenyl-pentandiol-(4.5), α-Isobutyl-α.α'-diphenyl-äthylenglykol, Isobutylhydrobenzoin*** $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 496). Liefert mit geschmolzener Oxalsäure Isobutyl-diphenyl-acetaldehyd (TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **33**, 212). — Hypnotische Wirkung: TIFFENEAU, TORRES, *C. r.* **178**, 238.

7. ***2-Äthyl-2-phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-butanol-(1)*** $C_{18}H_{22}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot C_6H_5$.

2-Äthyl-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanol-(1) $C_{19}H_{24}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 4-Methoxy-ω.ω-diäthyl-ω-phenyl-acetophenon mit Natrium in absol. Alkohol (RAMART-LUCAS, ANAGNOSTOPOULOS, *C. r.* **186**, 1629; *Bl.* [4] **43**, 1354). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{20}: 234°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 122°.

8. ***2-Methyl-5.5-diphenyl-pentandiol-(4.5), α-Isobutyl-α'.α'-diphenyl-äthylenglykol*** $C_{18}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

a) Linksdrehende Form. *B.* Aus l-Leucinsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KANAO, YAGUCHI, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 71; *C.* **1928** II, 52). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143,4°. $[\alpha]_D^{22}$: —135,8° (Alkohol). — Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 0° entsteht 4-Methyl-1.1-diphenyl-pentanon-(2); beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid, Citronensäure oder Oxalsäure erhält man daneben auch Isobutyl-diphenyl-acetaldehyd.

b) Inaktive Form. *B.* Aus dl-Leucinsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid (TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **33**, 212). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure 4-Methyl-1.1-diphenyl-pentanon-(2).

9. ***4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-α-propyl-diphenylmethan, 1.1-Bis-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-butan, 4.4'-Butyliden-di-m-kresol*** $C_{18}H_{22}O_2$, Formel I. *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-α-Butenyl-m-kresol(?) bei der Einw. von Butyraldehyd und konz. Salzsäure auf m-Kresol bei 37° (v. BRAUN, *A.* **472**, 76). — Zähes Öl. Erstarrt glasartig. Kp_{12}: ca. 250°. — Bei 8-stündigem Erwärmen mit konz. Salzsäure auf 120—125° entstehen m-Kresol, 3-Methyl-4-butyl-phenol und ein undestillierbares rotes Produkt.

Diacetat $C_{22}H_{26}O_4 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. Dickes Öl. Kp_{11}: 230° bis 235° (v. BRAUN, *A.* **472**, 77).

I. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ II. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$

10. ***4.4'-Dioxy-3.3'.α-trimethyl-α-äthyl-diphenylmethan, 2.2-Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-butan, 4.4'-sek.-Butyliden-di-o-kresol*** $C_{18}H_{22}O_2$, Formel II. *B.* Durch Kondensation von o-Kresol mit Methyläthylketon (Chem. Fabr. Schering, E. P. 254753; Schweiz. P. 125629; *C.* **1929** II, 95). — Liefert bei der Druckhydrierung in Gegenwart eines wismuthaltigen Nickel-Katalysators bei 160° 2-Methyl-4-sek.-butyl-phenol und o-Kresol.

11. ***4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'.α-pentamethyl-diphenylmethan, 1.1-Bis-[4-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-äthan*** $C_{18}H_{22}O_2$, Formel III auf S. 985.

2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-äthan $C_{18}H_{19}O_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH[C_6H_2(CH_3)_2(OH)]_2$. *B.* Durch tropfenweise Zugabe von konz. Schwefelsäure zu einer Lösung von 2.6-Dimethyl-phenol und Chloralhydrat in Eisessig unter Kühlung (GOLDSCHMIDT, BERNARD, *B.* **56**, 1967). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 202—207° (korr.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in Alkohol 4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-stilben.

12. ***4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-5.5'-diäthyl-diphenyl*** $C_{18}H_{22}O_2$, Formel IV, auf S. 985. *B.* Bei der Reduktion von 3.3' (oder 3.5')-Dimethyl-5.5' (oder 5.3')-diäthyl-diphenochinon-(4.4') mit Zinkstaub und siedendem Eisessig (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1273). — Nadeln

(aus starker Essigsäure). F: 148°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Benzin. Färbt sich an der Luft schwach gelb. — Gibt bei der Oxydation mit Luft oder

CH_3, CH_3 / $HO\cdot$ ⟨ ⟩ $\cdot CH(CH_3)\cdot$ ⟨ ⟩ $\cdot OH$ / CH_3, CH_3 III.

CH_3, CH_3 / $HO\cdot$ ⟨ ⟩—⟨ ⟩ $\cdot OH$ / C_2H_5, C_2H_5 IV.

HO OH / $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C$—$C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ V.

Kaliumferricyanid in alkal. Lösung oder beim Zusammengeben mit 1 Mol 3.3′ (oder 3.5′)-Dimethyl-5.5′-(oder 5.3′)-diäthyl-diphenochinon-(4.4′) in Eisessig das Chinhydron dieser Verbindung. — Dibenzoat. F: 171—172°.

13. ***1.2-Dioxy-1.2-dipropyl-acenaphthen, 1.2-Dipropyl-acenaphthylenglykol*** $C_{18}H_{22}O_2$, Formel V. *B.* Aus Acenaphthenchinon und Propylmagnesiumjodid in Äther (MAXIM, *Bl.* [4] **45**, 1144). — Nadeln (aus Benzol). F: 173°. Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Benzol und Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Eisessig 1.2-Dipropyliden-acenaphthen.

8. 2-Methyl-5.6-diphenyl-hexandiol-(5.6), α-Isoamyl-α.α′-diphenyl-äthylenglykol, Isoamylhydrobenzoin $C_{19}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoin und Isoamylmagnesiumbromid (TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **33**, 214). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128° (TI., O.). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Äther (TI., O.). — Liefert beim Behandeln mit eiskalter konzentrierter Schwefelsäure ms-Isoamyl-desoxybenzoin und etwas geringere Mengen 5-Methyl-1.1-diphenyl-hexanon-(2) (TI., O.). Gibt beim Erhitzen mit geschmolzener Oxalsäure Isoamyl-diphenyl-acetaldehyd (TI., O.). — Hypnotische Wirkung: TIFFENEAU, TORRES, *C. r.* **178**, 238.

9. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{26}O_2$.

1. ***1.2-Dioxy-1.1-diphenyl-octan, 1.1-Diphenyl-octandiol-(1.2), α-n-Hexyl-α′.α′-diphenyl-äthylenglykol*** $C_{20}H_{26}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Hexylglykolsäure-äthylester und Phenylmagnesiumbromid (NICOLLE, *Bl.* [4] **39**, 62). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102—103°. Unlöslich in Wasser, schwer in Petroläther, leichter in Alkohol und Benzol. — Liefert bei der Einw. von eiskalter konzentrierter Schwefelsäure n-Hexyl-benzhydryl-keton.

2. ***4.4′-Dioxy-3.3′-dimethyl-5.5′-dipropyl-diphenyl*** $C_{20}H_{26}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3.3′ (oder 3.5′)-Dimethyl-5.5′ (oder 5.3′)-dipropyl-diphenochinon-(4.4′) mit Zinkstaub und siedendem Eisessig (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1274). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 123,5—125°. Im allgemeinen leicht löslich; mäßig löslich in Benzol, schwer in Benzin. — Liefert bei der Oxydation mit Luft oder Kaliumferricyanid in alkal. Lösung oder beim Zusammengeben mit 1 Mol 3.3′(oder 3.5′)-Dimethyl-5.5′-(oder 5.3′)-dipropyl-diphenochinon-(4.4′) in Eisessig das Chinhydron dieser Verbindung.

CH_3, CH_3 / $HO\cdot$ ⟨ ⟩—⟨ ⟩ $\cdot OH$ / $C_2H_5\cdot CH_2$, $CH_2\cdot C_2H_5$

Diacetat $C_{24}H_{30}O_4 = [CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)-]_2$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 95—96° (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1274).

3. ***Dioxy-dimethyl-diisopropyl-diphenyl aus Carvacrol, Dicarvacrol, Dehydrodicarvacrol*** $C_{20}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)_2$ (H 1020; E I 496). Gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 374; *C.* **1927** II, 143).

4. ***Dioxy-dimethyl-diisopropyl-diphenyl aus Thymol, Dithymol*** $C_{20}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)_2$ (H 1020; E I 497). Gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 374; *C.* **1927** II, 143).

Dibromdithymol $C_{20}H_{24}O_2Br_2$ (H 1020). Gibt mit Benzoylacrylsäure in konz. Schwefelsäure eine nicht spezifische orangerote Färbung (CATTELAIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 374; *C.* **1927** II, 143).

5. ***1.2-Dioxy-1.2-diisobutyl-acenaphthen, 1.2-Diisobutyl-acenaphthylenglykol*** $C_{20}H_{26}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Acenaphthenchinon und Isobutylmagnesiumbromid in Äther (MAXIM, *Bl.* [4] 1145). — Nadeln (aus Benzol). F: 132°. Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Eisessig 1.2-Diisobutyliden-acenaphthen.

HO OH
$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C$——$C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$

10. 1.9-Diphenyl-nonandiol-(1.9), 1.9-Dioxy-1.9-diphenyl-nonan $C_{21}H_{28}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Lobelanin (Syst. Nr. 3225) durch Einw. von Methyljodid, Umsetzung des in Methanol gelösten Reaktionsprodukts mit Silberoxyd und nachfolgende Hydrierung in Gegenwart von Palladium (WIELAND, DRAGENDORFF, *A.* 473, 101). — Campherartige Masse. Kp: 210—220°. — Beim Behandeln mit Chromtrioxyd in Essigsäure unterhalb 20° entsteht 1.7-Dibenzoyl-heptan.

11. Dioxy-Verbindungen $C_{22}H_{30}O_2$.

1. ***4.4'-Dioxy-2.2'.α-trimethyl-5.5'-diisopropyl-diphenylmethan, 1.1-Bis-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-äthan, 4.4'-Äthyliden-di-thymol*** $C_{22}H_{30}O_2$, Formel I.

2-Chlor-1.1-bis-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-äthan, 4.4'-[β-Chloräthyliden]-di-thymol $C_{22}H_{29}O_2Cl = CH_2Cl\cdot CH[C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 1 Tl. Chloracetal und 2 Tln. Thymol in Eisessig + konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (HINSBERG, D.R.P. 364039; *C.* 1923 II, 912; *Frdl.* 14, 1280). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, löslich in wäßrig-alkoholischer Natronlauge.

I. $HO\cdot C_6H_2(CH(CH_3)_2)(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_2(CH(CH_3)_2)(CH_3)\cdot OH$

II. HO OH
$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C$——$C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$

2. ***1.2-Dioxy-1.2-diisoamyl-acenaphthen, 1.2-Diisoamyl-acenaphthylenglykol*** $C_{22}H_{30}O_2$, Formel II. *B.* Aus Acenaphthenchinon und Isoamylmagnesiumbromid in Äther (MAXIM, *Bl.* [4] 45, 1147). — Nadeln (aus Benzol). F: 155°. [BEGER]

8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_2$.

1. ***2.3-Dioxy-stilben, α-Phenyl-β-[2.3-dioxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2'.4'-Dinitro-2.3-dimethoxy-stilben $C_{16}H_{14}O_6N_2$, Formel I. B. Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-toluol mit 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* 127, 1502). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 165°. — Liefert in wäßrig-alkoholischem Ammoniak beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Wärme 2'-Nitro-4'-amino-2.3'-dimethoxy-stilben.

I. $O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)(O\cdot CH_3)$

II. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$

2. ***2.4-Dioxy-stilben, α-Phenyl-β-[2.4-dioxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

4'-Nitro-2.4-dimethoxy-stilben $C_{16}H_{15}O_4N$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-phenylessigsäure mit 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 150° (KAUFFMANN, *B.* 54, 797, 801). — Existiert in 2 Modifikationen: Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol) und orangegelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 116°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., *B.* 54, 800. Fluorescenz in festem Zustand und in Lösungen in Benzol, Äther und Alkohol bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht: K., *B.* 54, 798, 799. Schwer löslich in Petroläther, löslich in Ligroin, Äther und Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol.

2'.4'-Dinitro-2.4-dimethoxy-stilben $C_{16}H_{14}O_6N_2$, Formel III. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd mit 2.4-Dinitro-toluol in Gegenwart von Piperidin auf 120° (PFEIFFER, *J. pr.* [2] **109**, 216). — Bronzebraune bis orangefarbene Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 170°.

3. ***2.5-Dioxy-stilben, α-Phenyl-β-[2.5-dioxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

4'-Nitro-2.5-dimethoxy-stilben $C_{16}H_{15}O_4N$, Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-phenylessigsäure mit 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 160° (KAUFFMANN, *B.* **54**, 797, 802). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., *B.* **54**, 800. Fluorescenz in festem Zustand und in Lösungen in Benzol, Äther und Alkohol bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht: K., *B.* **54**, 798, 799.

III. NO_2 / $O_2N\cdot C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$

IV. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$

V. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot OH$

4. ***2.2'-Dioxy-stilben, α.β-Bis-[2-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (vgl. H 1022). *B.* Ein 2.2'-Dioxy-stilben, dessen Schmelzpunkt nicht angegeben ist, entsteht in ca. 10%iger Ausbeute bei der Reduktion von Salicylsäure mit Natriumamalgam in Gegenwart von Borsäure (WEIL, TRAUN, MARCEL, *B.* **55**, 2664).

5. ***3.4-Dioxy-stilben, α-Phenyl-β-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

4-Oxy-3-methoxy-stilben $C_{15}H_{14}O_2$, Formel V. *B.* Beim Erhitzen von Vanillin mit Phenylessigsäure in Gegenwart von Piperidin auf 140—150° (DEY, ROW, *J. indian chem. Soc.* **1**, 284; *C.* **1925** II, 1763). — Blättchen (aus Alkohol). F: 134°. Die Lösung in 2n-Natronlauge ist blaßgelb; beim Verdünnen tritt blaue Fluorescenz auf. Unlöslich in Sodalösung.

3.4-Dimethoxy-stilben $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Methylierung von 4-Oxy-3-methoxy-stilben (DEY, ROW, *J. indian chem. Soc.* **1**, 285; *C.* **1925** II, 1764). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111°.

4'-Nitro-3.4-dimethoxy-stilben $C_{16}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-phenylessigsäure mit 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 150° (KAUFFMANN, *B.* **54**, 797, 802). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 133°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., *B.* **54**, 801. Fluorescenz der festen Substanz und der Lösungen in Benzol, Äther und Alkohol bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht: K., *B.* **54**, 798, 799. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther, Benzol, Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroin.

4'-Chlor-2'-nitro-3.4-dimethoxy-stilben $C_{16}H_{14}O_4NCl$, Formel VI. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 2'-Nitro-4'-amino-3.4-dimethoxy-stilben mit heißer Kupfer(I)-chlorid-Lösung in Gegenwart von Kupfer (ASHLEY, *Soc.* **1926**, 2806). — Orangefarbene Blättchen (aus Petroläther). F: 124—125°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in Schwefelsäure ist schmutziggrün. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig 4'-Chlor-6.2'-dinitro-3.4-dimethoxy-stilben.

VI. $Cl\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$

VII. $O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot OH$

2'.4'-Dinitro-4-oxy-3-methoxy-stilben $C_{15}H_{12}O_6N_2$, Formel VII. *B.* Beim Erhitzen von Vanillin und 2.4-Dinitro-toluol mit Piperidin auf 150—160° (DEY, ROW, *J. indian chem. Soc.* **1**, 285; *C.* **1925** II, 1763) oder auf 100° (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **127**, 1503) oder mit Pyridin und etwas Piperidin auf 80—100° (PASTAK, *Bl.* [4] **39**, 76). — Rote Prismen (aus Eisessig). F: 191—192° (P.), 193° (DEY, ROW; G., ROB.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (P.). Die Lösung in verd. Alkalilauge ist dunkelbraun bis schwarz (DEY, ROW).

2'.4'-Dinitro-3.4-dimethoxy-stilben $C_{16}H_{14}O_6N_2$, Formel VIII auf S. 988. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-toluol mit Veratrumaldehyd in Gegenwart von Piperidin (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **127**, 1502). — Rotbraune Prismen (aus Eisessig). F: 143°; schwer löslich in Alkohol (G., R.). — Liefert in wäßrig-alkoholischem Ammoniak beim Einleiten von Schwefelwasserstoff 2'-Nitro-4'-amino-3.4-dimethoxy-stilben (ASHLEY, *Soc.* **1926**, 2805). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig entsteht 6.2'.4'-Trinitro-3.4-dimethoxy-stilben (G., R.).

4'-Chlor-6.2'-dinitro-3.4-dimethoxy-stilben $C_{16}H_{13}O_6N_2Cl$, Formel IX. *B.* Beim Behandeln von 4'-Chlor-2'-nitro-3.4-dimethoxy-stilben mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig (ASHLEY, *Soc.* **1926**, 2806). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 175°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigester und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol.

NO₂ O·CH₃
VIII. $O_2N\cdot\langle\rangle\cdot CH{:}CH\cdot\langle\rangle\cdot O\cdot CH_3$

NO₂ O·CH₃
IX. $Cl\cdot\langle\rangle\cdot CH{:}CH\cdot\langle\rangle\cdot O\cdot CH_3$
NO₂

6.2'.4'-Trinitro-3.4-dimethoxy-stilben $C_{16}H_{13}O_8N_3$, Formel X. *B.* Beim Behandeln von 2'.4'-Dinitro-3.4-dimethoxy-stilben mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **127**, 1503). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 192°. Leicht löslich in Aceton, schwer in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln.

NO₂ O·CH₃
X. $O_2N\cdot\langle\rangle\cdot CH{:}CH\cdot\langle\rangle\cdot O\cdot CH_3$
NO₂

NO₂ O·CH₃
XI. $O_2N\cdot\langle\rangle\cdot CH{:}CH\cdot\langle\rangle\cdot OH$
NO₂

2'.4'.6'-Trinitro-4-oxy-3-methoxy-stilben $C_{15}H_{11}O_8N_3$, Formel XI. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-toluol und Vanillin in Gegenwart von etwas Piperazin in Pyridin (PASTAK, *Bl.* [4] **39**, 77). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 197°. Löslich in Alkohol. Löst sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe.

6. ***4.4'-Dioxy-stilben, α.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4.4'-Dimethoxy-stilben und 4.4'-Dimethoxy-isostilben $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$.

a) trans-Form, 4.4'-Dimethoxy-stilben (H 1023; E I 499). *B.* Bei der Umlagerung von 4.4'-Dimethoxy-isostilben durch aufeinanderfolgende Einw. von Lithium und Quecksilber in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 125). Beim Erhitzen von α-Oxy-4.4'-dimethoxy-dibenzyl mit Eisessig und konz. Salzsäure (BUCK, JENKINS, *Am. Soc.* **51**, 2166). Bei langsamem Erhitzen von Anisylidenacetophenon (STOBBE, HENSEL, *B.* **59**, 2256, 2261). Aus niedrigerschmelzendem und höherschmelzendem 1.2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-3.4-dibenzoyl-cyclobutan bei der Destillation unter Atmosphärendruck oder beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid auf 140—150° bzw. auf 150—160° (ST., H., *B.* **59**, 2262, 2264). — Krystalle (aus Alkohol). F: 211° (PFEIFFER, *A.* **440**, 279), 212° (STOBBE, HENSEL), 212—213° (SCHLENK, BERGMANN). Etwas löslich in Petroläther (WEYGAND, SIEBENMARK, *B.* **73** [1940], 767; vgl. SCH., BE.). Thermische Analyse des binären Systems mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon: PFEIFFER.

b) cis-Form, 4.4'-Dimethoxy-isostilben. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge Wasserstoff auf 4.4'-Dimethoxy-tolan bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Dioxan (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 123; vgl. a. WEYGAND, SIEBENMARK, *B.* **73** [1940], 766.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 37° (SCH., B.; W., SIE.). Löslich in heißem Petroläther (SCH., B.). — Lagert sich beim Erhitzen teilweise in 4.4'-Dimethoxy-stilben um; dieses bildet sich auch bei aufeinanderfolgender Einw. von Lithium und Quecksilber in Äther (SCH., B.).

4.4'-Diäthoxy-stilben $C_{18}H_{20}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 1023; E I 499). *B.* In geringer Menge beim Kochen von 2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan oder 2.2.2-Tribrom-1.1-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan mit Aluminium-Kupfer-Zink-Legierung oder Kupfer-Magnesium-Legierung unter Zusatz von Kupferchlorid in 95%igem Alkohol (BRAND, KERCHER, *B.* **54**, 2016, 2017). — F: 204—205°.

α-Nitro-4.4'-dimethoxy-stilben $C_{16}H_{15}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C(NO_2)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren von 4-Methoxy-phenylnitromethan mit Anisaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Methylamin (MEISENHEIMER, WEIBEZAHN, *B.* **54**, 3202). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 140—141°. Kp_{18}: 240—245°. — Liefert beim Erhitzen mit 4-Methoxy-phenylnitromethan und 50%iger Natronlauge, zuletzt auf 150°, 3.4.5-Tris-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol (Syst. Nr. 4268).

7. ***α.α'-Dioxy-stilben, α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-äthylen, Stilbendiol*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C(OH){:}C(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht beim Behandeln einer heißen konzentrierten Lösung von Benzoin in Benzol mit Kaliumäthylat-Lösung in Stickstoff-Atmosphäre; das Dinatriumsalz bildet sich analog bei Anwendung von überschüssigem Natriumäthylat (SCHEUING, HENSLE, *A.* **440**, 73, 81). Das Dikaliumsalz erhält man ferner

bei der Einw. von 2 Mol Kalium in siedendem Benzol auf 1 Mol Benzil in Stickstoff-Atmosphäre (STAUDINGER, BINKERT, *Helv.* **5**, 705, 708). Die Salze $XMg\cdot O\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot O\cdot MgX$ entstehen bei der Einw. von Magnesiumbromid oder -jodid und Magnesium auf Benzil oder von Magnesiumjodid auf Benzoesäure in Äther + Benzol (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **49**, 2586; **50**, 2766).

Die Salze werden durch Luft oder Halogene leicht oxydiert; die Oxydationsprodukte liefern bei der Hydrolyse Benzil und geringere Mengen Benzilsäure und Benzoesäure (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **49**, 2589, 2591; vgl. SCHEUING, HENSLE, *A.* **440**, 74; STAUDINGER, BINKERT, *Helv.* **5**, 709). Bei der Hydrolyse der Salze entsteht Benzoin (ST., BI.; SCH., H., *A.* **440**, 81; G., BA., *Am. Soc.* **49**, 2587). Bei der Einw. von Stickoxyd auf das Dikaliumsalz in Äther entstehen Dibenzhydroxamsäure, Dibenzamid und geringe Mengen Benzoesäure, Benzilsäure und Benzhydroxamsäure (SCH., H., *A.* **440**, 86). Das Dikaliumsalz liefert mit Benzylchlorid in Äther ms-Benzyl-benzoin (SCH., H., *A.* **440**, 82; vgl. G., BA., *Am. Soc.* **49**, 2585). Die Reaktion des Bis-magnesiumjodid-Salzes mit Triphenylchlormethan in Benzol führt zur Bildung von Benzil und Triphenylmethyl (G., BA., *Am. Soc.* **49**, 2590). Das Dikaliumsalz gibt mit Acetanhydrid in Äther niedrigerschmelzendes α.α'-Diacetoxy-stilben und Benzoinacetat (SCH., H.; vgl. a. ST., BI.); niedrigerschmelzendes α.α'-Diacetoxy-stilben bildet sich auch beim Behandeln des Bis-magnesiumjodid-Salzes mit Acetylchlorid in Äther + Benzol (G., BA., *Am. Soc.* **49**, 2590). Das Dikaliumsalz gibt mit Benzoylchlorid in Äther α,α'-Dibenzoyloxy-stilben und Benzoinbenzoat (SCH., H., *A.* **440**, 81).

$K_2C_{14}H_{10}O_2$ (Stilbendiolkalium, Benzildikalium). Orangerote Nadeln (SCHEUING, HENSLE, *A.* **440**, 81). Unlöslich in Benzol und Äther, löslich in Pyridin mit granatroter Farbe. — $C_{14}H_{10}(O\cdot MgBr)_2 + 2(C_2H_5)_2O$. Farblose Krystalle. Löslich in Benzol, schwer löslich in Äther (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **49**, 2587). Die Lösungen sind hellgelb und färben sich an der Luft dunkelbraun.

α.α'-Dimethoxy-stilben, Stilbendioldimethyläther $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3):C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. Eine von STAUDINGER, BINKERT (*Helv.* **5**, 709) durch Einw. von Dimethylsulfat auf Stilbendiolkalium erhaltene, als Stilbendioldimethyläther angesehene Substanz schmolz bei 127°; nach BACHMANN (*Am. Soc.* **56** [1934], 964) schmilzt Stilbendioldimethyläther bei 66—67°.

α.α'-Diacetoxy-stilben, Stilbendioldiacetat $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form, α-Form (H 1026; E I 499). — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $C_{18}H_{16}O_4 + SnCl_4$. Zerfließlich, krystallinisch. F: 122° (unter Braunfärbung) (HIEBER, *A.* **439**, 125). Sehr schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln. Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid: H.

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form (H 1026; E I 499). *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf das Dikaliumsalz des α.α'-Dioxy-stilbens in Äther (SCHEUING, HENSLE, *A.* **440**, 82; vgl. a. STAUDINGER, BINKERT, *Helv.* **5**, 709). Beim Behandeln des Bis-magnesiumjodid-Salzes des α.α'-Dioxy-stilbens mit Acetylchlorid in Äther + Benzol (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **49**, 2585, 2590). — Krystalle (aus Methanol). F: 117—118° (SCH., H.). — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $C_{18}H_{16}O_4 + SnCl_4$. Zerfließlich, krystallinisch. F: 98° (HIEBER, *A.* **439**, 125). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äthylenbromid. Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid: H.

α.α'-Dirhodan-stilben, Tolandirhodanid $C_{16}H_{10}N_2S_2 = C_6H_5\cdot C(S\cdot CN):C(S\cdot CN)\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form, α-Form. *B.* Aus Tolan beim Behandeln mit Rhodan in Benzol (SÖDERBÄCK, *A.* **443**, 147, 161). — Prismen (aus Benzol). F: 194—195°. Schwer löslich in kaltem Benzol.

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form. *B.* Beim Behandeln von β-Tolandibromid mit Rhodan in Benzol unter Belichtung (SÖDERBÄCK, *A.* **443**, 147, 150, 161). — F: 123—124°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol.

8. ***α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{12}O_2 = CH_2:C(C_6H_4\cdot OH)_2$.

α.α-Bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{16}H_{16}O_2 = CH_2:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ (H 1026). *B.* Bei der Einw. von Äthylacetat auf 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther (PFEIFFER, WIZINGER, *A.* **461**, 145). Aus 4.4'-Dimethoxy-benzophenon und Methylmagnesiumjodid in Äther (PF., W., *A.* **461**, 144; TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **33**, 1837). Beim Kochen von 2-Brom-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan mit alkoh. Kalilauge (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3148). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 142° (H., F.), 142—143° (PF., W.; T., O.). — Geschwindigkeit der Oxydation mit Benzopersäure in Chloroform bei 0°:

MEERWEIN, *J. pr.* [2] **113**, 11, 25. Bei der Einw. von Bromdampf auf festes oder in Eisessig gelöstes α.α-Bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen bildet sich unter vorübergehender Blauviolettfärbung β-Brom-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen; beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Eisessig entsteht β.β-Dibrom-α.α-bis-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-äthylen (PFEIFFER, WIZINGER, *A.* **461**, 148). — Gibt mit konz. Schwefelsäure sowie mit Überchlorsäure in Eisessig + Essigsäureanhydrid eine tiefe Orangefärbung (PF., W., *A.* **461**, 135).

α.α-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthylen $C_{18}H_{20}O_2 = CH_2:C(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ (H 1026). *B.* Beim Kochen von 2-Brom-1.1-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan mit alkoh. Kalilauge (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3148). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 138°.

β-Chlor-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{16}H_{15}O_2Cl = CHCl:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ (H 1026; E I 499). Färbt sich mit Bromdampf, mit konz. Schwefelsäure sowie mit Überchlorsäure in Essigsäureanhydrid + Eisessig tiefviolett (PFEIFFER, WIZINGER, *A.* **461**, 135).

β.β-Dichlor-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{16}H_{14}O_2Cl_2 = CCl_2:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ (H 1026; E I 499). Krystalle (aus Alkohol). F: 109° (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3148). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 180—200° 4.4'-Dimethoxy-tolan (H., F.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure sowie in einer Lösung von Überchlorsäure in Essigsäureanhydrid + Eisessig tiefcarminrot (PFEIFFER, WIZINGER, *A.* **461**, 135).

β.β-Dichlor-α.α-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthylen $C_{18}H_{18}O_2Cl_2 = CCl_2:C(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ (H 1026; E I 499). Krystalle (aus Alkohol). F: 105° (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3148). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 180—200° 4.4'-Diäthoxy-tolan.

β-Brom-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{16}H_{15}O_2Br = CHBr:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.2-Dibrom-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan mit alkoh. Kalilauge (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3148). Aus α.α-Bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen durch Einw. von 1 Mol Brom in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff oder durch Einw. von Bromdampf auf die feste oder in Eisessig gelöste Substanz (PFEIFFER, WIZINGER, *A.* **461**, 148). — Blättchen (aus Alkohol). F: 84° (PF., W.), 85° (H., F.). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig und Alkohol (PF., W.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig 4.4'-Dimethoxy-benzophenon (PF., W.). Bromdampf färbt die Krystalle tief violett; bei tropfenweisem Zufügen von Brom zu der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff entsteht β.β-Dibrom-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen (PF., W.). Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 180—200° 4.4'-Dimethoxy-tolan (H., F.). — Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure sowie mit Überchlorsäure in Essigsäureanhydrid + Eisessig: PF., W., *A.* **461**, 135, 149.

β-Brom-α.α-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthylen $C_{18}H_{19}O_2Br = CHBr:C(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.2-Dibrom-1.1-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan mit alkoh. Kalilauge (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3148). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 64°.

β.β-Dibrom-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = CBr_2:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.2.2-Tribrom-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan mit alkoholischer oder methylalkoholischer Kalilauge (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3148; PFEIFFER, WIZINGER, *A.* **461**, 149). Aus β-Brom-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen bei tropfenweisem Zufügen von Brom in Tetrachlorkohlenstoff (PF., W., *A.* **461**, 149). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (H., F.), 94° (PF., W.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und warmem Alkohol (PF., W.). — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Tetrachlorkohlenstoff β.β-Dibrom-α.α-bis-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-äthylen (PF., W.). — Farbreaktionen mit Bromdampf, mit konz. Schwefelsäure und mit Überchlorsäure in Essigsäureanhydrid + Eisessig: PF., W., *A.* **461**, 135, 149.

β.β-Dibrom-α.α-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthylen $C_{18}H_{18}O_2Br_2 = CBr_2:C(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.2.2-Tribrom-1.1-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan mit alkoh. Kalilauge (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3148). — Krystalle (aus Alkohol).

β.β-Dibrom-α.α-bis-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{16}H_{12}O_2Br_4 = CBr_2:C[C_6H_3Br^3(O\cdot CH_3)^4]_2$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf α.α-Bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen in Eisessig oder auf β.β-Dibrom-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen in Tetrachlorkohlenstoff (PFEIFFER, WIZINGER, *A.* **461**, 150). — Krystallpulver (aus Eisessig), Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Äther und Eisessig, leicht in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — Beim Erhitzen mit Chromtrioxyd in Eisessig entsteht 3.3'-Dibrom-4.4'-dimethoxy-benzophenon. Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure sowie mit Überchlorsäure in Essigsäureanhydrid + Eisessig: PF., W., *A.* **461**, 135, 150.

9. ***9.10-Dioxy-9.10-dihydro-anthracen, 9.10-Dihydro-anthrahydrochinon***
$C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)}{CH(OH)}>C_6H_4$.

1.4-Dichlor-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen, 1.4-Dichlor-9.10-dihydro-anthrahydrochinon $C_{14}H_{10}O_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.4-Dichlor-anthracen-dibromid-(9.10) mit Calciumcarbonat in wäßr. Aceton (BARNETT, MATTHEWS, WILTSHIRE, *R.* **45**, 559, 561). — Krystalle (aus Toluol). Sintert bei 193° und schmilzt unter Zersetzung bei 204°. — Macht aus Kaliumjodid in heißem Eisessig Jod frei.

1.5-Dichlor-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen, 1.5-Dichlor-9.10-dihydro-anthrahydrochinon $C_{14}H_{10}O_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel.

a) ***Niedrigerschmelzende Form, cis-1.5-Dichlor-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen.*** *B.* Neben der trans-Form beim Behandeln von 1.5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) oder 1.5-Dichlor-anthracen-dibromid-(9.10) mit Silberoxyd und Wasser bei Zimmertemperatur; entsteht ferner neben der trans-Form und anderen Verbindungen beim Kochen von 1.5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) oder 1.5-Dichlor-anthracen-dibromid-(9.10) mit wäßr. Aceton in Gegenwart von überschüssigem Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat oder Magnesiumoxyd sowie neben anderen Verbindungen beim Kochen von 1.5-Dichlor-anthracen-dibromid-(9.10) mit wäßr. Aceton ohne Zusatz eines Neutralisationsmittels (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* **44**, 728, 733, 734). — Nadeln (aus Xylol). F: 210°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit Acetylchlorid 1.5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10). Beim Leiten von Bromwasserstoff in eine Suspension in warmem Toluol entsteht 1.5-Dichlor-anthracen-dibromid-(9.10). Macht aus kalten Lösungen von Jodwasserstoffsäure in Eisessig Jod frei. Bleibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unverändert. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung, die bald in Dunkelgrün und schließlich in Rotbraun übergeht.

Diäthyläther $C_{18}H_{18}O_2Cl_2 = C_6H_3Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(O\cdot C_2H_5)}{CH(O\cdot C_2H_5)}>C_6H_3Cl$. *B.* Beim Kochen von 1.5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) oder 1.5-Dichlor-anthracen-dibromid-(9.10) mit absol. Alkohol (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* **44**, 730, 737). — Krystalle (aus Aceton). F: 184°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad 1.5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10).

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4Cl_2 = C_6H_3Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}>C_6H_3Cl$. *B.* Beim Erhitzen von cis-1.5-Dichlor-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* **44**, 735). Beim Kochen von 1.5-Dichlor-anthracen-dibromid-(9.10) mit Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (B., C., M., *R.* **44**, 735). Aus 1.5-Dichlor-anthracen beim Kochen mit Bleitetraacetat in Eisessig oder mit Brom und wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig (B., C., M., *B.* **58**, 981). — Krystalle (aus Eisessig oder Benzol + Petroläther). F: 246° (B., C., M., *R.* **44**, 735; *B.* **58**, 981). Unlöslich in kaltem Petroläther (B., C., M., *B.* **58**, 982). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 1.5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) (B., C., M., *B.* **58**, 982).

b) ***Höherschmelzende Form, trans-1.5-Dichlor-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_2Cl_2$. *B.* s. oben bei der cis-Form. — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 244° (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* **44**, 733, 735). Schwerer löslich als die cis-Form. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad 1.5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10). Beim Leiten von Bromwasserstoff in eine Suspension in warmem Toluol entsteht 1.5-Dichlor-anthracen-dibromid-(9.10). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder mit wäßrigem, etwas Halogenwasserstoffsäure enthaltenden Aceton 1.5-Dichlor-anthron-(9). Bleibt beim Kochen mit reinem Pyridin oder beim Erhitzen mit wäßr. Pyridin im Rohr auf 150° unverändert. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung, die in Dunkelgrün und schließlich in Rotbraun übergeht.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4Cl_2 = C_6H_3Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}>C_6H_3Cl$. *B.* Beim Erhitzen von trans-1.5-Dichlor-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* **44**, 736). — Krystalle (aus Xylol). Schmilzt nach Gelb- und Rotfärbung bei 259°.

10. ***9.10-Dioxy-1.2-dihydro-anthracen*** $C_{14}H_{12}O_2$, Formel I.

9.10-Diacetoxy-1.2-dihydro-anthracen $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Diese Konstitution kommt nach DIELS, ALDER (*B.* **62**, 2340) dem „Dihydro-oxanthranol-diacetat" von GODCHOT (*Bl.* [4] 1, 720; *A. ch.* [8] **12**, 522; H 1027, Z. 18 v. u.) zu.

11. ***9.10-Dioxy-1.4-dihydro-anthracen*** bzw. ***9.10-Dioxo-1.4.9.10.11.12-hexahydro-anthracen, 1.4.11.12-Tetrahydro-anthrachinon*** $C_{14}H_{12}O_2$, Formel II bzw. III, Butadien-α-naphthochinon. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthochinon mit Butadien-(1.3) in Alkohol im Einschlußrohr auf ca. 100° (DIELS, ALDER, *A.* **460**, 101, 110). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105—106° (D., A., *B.* **62**, 2355). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (D., A., *A.* **460**, 111). Löslich in alkoh. Kalilauge mit blutroter Farbe

I. [Strukturformel: OH, CH_2, CH_2, CH=CH, OH] II. [Strukturformel: OH, CH_2, CH, CH, CH_2, OH] III. [Strukturformel: CO, CH, CH_2, CH, CH, CO, CH, CH_2, CH]

(D., A., *B.* **62**, 2356). — Wird beim Einleiten von Luft in die Lösung in alkoh. Kalilauge (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2356) oder in siedender 5%iger Kalilauge (I. G. Farbenind., D.R.P. 496393; *C.* **1930** II, 807; *Frdl.* **16**, 1203) oder beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig (D., A., *A.* **460**, 111) zu Anthrachinon oxydiert. Beim Schütteln mit kolloidem Palladium in Wasser unter Luftabschluß bilden sich tiefblaue Krystalle, die beim Umlösen aus Essigester unter Luftzutritt in 1.4-Dihydro-anthrachinon (Syst. Nr. 677a) übergehen (D., A., *B.* **62**, 2340, 2356); bei Behandlung mit kolloidem Palladium in verd. Alkohol unter Luftabschluß und folgender Einw. von Wasserstoff bildet sich 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon (Syst. Nr. 675) (D., A., *B.* **62**, 2341, 2357). Beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Methanol entsteht 9.10-Dihydroxylamino-1.4-dihydro-anthracen (Syst. Nr. 1936) (D., A., *B.* **62**, 2338, 2355).

9.10-Diacetoxy-1.4-dihydro-anthracen, Butadien-α-naphthochinon-diacetat $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 9.10-Dioxy-1.4-dihydro-anthracen mit Essigsäureanhydrid (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2338, 2355). — Krystalle (aus Acetonitril). F: 262—263°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen fluorescieren stark. — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform 2.3-Dibrom-9.10-diacetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (S. 975). Beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge und Einleiten von Luft in die erhaltene Lösung entsteht Anthrachinon.

12. ***9.10-Dioxy-x-dihydro-anthracen, Dihydro-oxanthranol*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_{14}H_{10}(OH)_2$ (H 1027). Ist als 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon (Syst. Nr. 675) erkannt (SCHROETER, *B.* **57**, 2011, 2019).

Diacetat $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 1027). Ist nach DIELS, ALDER (*B.* **62**, 2340) als 9.10-Diacetoxy-1.2-dihydro-anthracen aufzufassen.

13. ***9.10-Dioxy-9.10-dihydro-phenanthren, 9.10-Dihydro-phenanthrenhydrochinon*** $C_{14}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 1027). *B.* Durch Hydrierung von Phenanthrenchinon in Eisessig in Gegenwart von kolloidem Platin unter 1 Atm. Überdruck bei 50° (SKITA, *B.* **58**, 2687, 2692). — Krystalle (aus Essigsäure). Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Bräunt sich an der Luft.

[Strukturformel: HO, OH, CH—CH]

Diacetat $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 183° (SKITA, *B.* **58**, 2692).

2. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_2$.

1. ***1.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-propen*** $C_{15}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

1.3-Dichlor-1.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-propen $C_{17}H_{16}O_2Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CH:CCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (E I 500; vgl. H 1027). *B.* Beim Behandeln von 4.4'-Dimethoxychalkon mit Oxalylchlorid in Benzol oder Chloroform zunächst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad (STRAUS, HEYN, *A.* **445**, 100). — F: 77—78° (ST., DÜTZMANN, *J. pr.* [2] **103**, 52). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit tief violetter Farbe, bei großer Verdünnung mit blauer Farbe und violettrotem Dichroismus (ST., D.). Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: ST., D. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung in Benzol 4.4'-Dimethoxy-chalkon-dimethylacetal (ST., H.).

1-Chlor-3-brom-1.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) $C_{17}H_{16}O_2ClBr = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CH:CCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (vgl. E I 500). Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff +

Petroläther). F: 70—71° (STRAUS, DÜTZMANN, *J. pr.* [2] **103**, 53). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit intensiv violetter Farbe. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: ST., D.

1.3-Dibrom-1.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-propen $C_{17}H_{16}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH{:}CBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (E I 500). F: 63—64° (STRAUS, DÜTZMANN, *J. pr.* [2] **103**, 53). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit blauvioletter, bei starker Verdünnung mit indigoblauer Farbe. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: ST., D.

2. ***1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-propen-(1), α-Methyl-β.β-bis-[4-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{15}H_{14}O_2 = (HO \cdot C_6H_4)_2C{:}CH \cdot CH_3$.

1.1-Bis-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), α-Methyl-β.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C{:}CH \cdot CH_3$ (H 1028). Das H 1028 beschriebene Präparat von GATTERMANN (*B.* **22**, 1130) besitzt nach SKRAUP, FREUNDLICH (*A.* **431**, 268) nicht diese Konstitution; es gibt mit dem Präparat aus 4.4'-Dimethoxy-benzophenon (s. u.) Schmelzpunktsdepression und liefert bei der Oxydation mit Chromsäure entgegen den Angaben von GATTERMANN kein 4.4'-Dimethoxy-benzophenon.

B. Durch Umsetzung von 4.4'-Dimethoxy-benzophenon mit Äthylmagnesiumbromid in siedendem Äther (SKRAUP, FREUNDLICH, *A.* **431**, 269; PFEIFFER, WIZINGER, *A.* **461**, 145). — Blättchen (aus Alkohol). F: 100—101° (PF., W.), 101° (SK., F.). Schwer löslich in Äther (SK., F.). — Färbt sich beim Behandeln mit Bromdampf tief violett; gibt bei der Einw. von 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig 2-Brom-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), bei der Einw. von überschüssigem Brom in Tetrachlorkohlenstoff 2-Brom-1.1-bis-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-propen-(1) (PF., W.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure sowie mit Überchlorsäure in Eisessig + Essigsäureanhydrid eine carminrote Färbung (PF., W.; vgl. a. SK., F.). Löst sich in Tetranitromethan und in geschmolzenem Chinon mit roter Farbe, in geschmolzenem Thymochinon oder Maleinsäureanhydrid rotorange, in geschmolzenem Chloranil violett (SK., F., *A.* **431**, 261, 262).

Verbindung mit Zinn(IV)-bromid. Rot (SKRAUP, FREUNDLICH *A.* **431**, 253). Colorimetrische Bestimmung des Zerfalls in Benzol-Lösung: SK., F.

2-Brom-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) $C_{17}H_{17}O_2Br = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C{:}CBr \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 1.1-Bis-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) in Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig (PFEIFFER, WIZINGER, *A.* **461**, 151). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57°. Leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Eisessig und Alkohol. — Wird durch Bromdampf vorübergehend violett gefärbt. Löst sich in konz. Schwefelsäure sowie in einer Lösung von Überchlorsäure in Essigsäureanhydrid + Eisessig tief carminrot.

2-Brom-1.1-bis-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-propen-(1) $C_{17}H_{15}O_2Br_3 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br)_2C{:}CBr \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.1-Bis-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) und überschüssigem Brom in Tetrachlorkohlenstoff (PFEIFFER, WIZINGER, *A.* **461**, 151). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, heißem Alkohol und heißem Eisessig. — Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure und mit Überchlorsäure in Essigsäureanhydrid + Eisessig: PF., W.

3. ***9.10-Dioxy-2-methyl-1.4-dihydro-anthracen*** bzw. ***9.10-Dioxo-2-methyl-1.4.9.10.11.12-hexahydro-anthracen, 2-Methyl-1.4.11.12-tetrahydro-anthrachinon*** $C_{15}H_{14}O_2$, Formel I bzw. II, Isopren-α-naphthochinon. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthochinon mit Isopren in Alkohol im Rohr auf 100° (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2357). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81°.

I. (OH, CH_2, $C \cdot CH_3$, CH_2, CH, OH) II. (CO, CH, CH_2, $C \cdot CH_3$, CO, CH, CH_2, CH)

9.10-Diacetoxy-2-methyl-1.4-dihydro-anthracen, Isopren-α-naphthochinon-diacetat $C_{19}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot C_{14}H_9(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 9.10-Dioxy-2-methyl-1.4-dihydro-anthracen mit Essigsäureanhydrid (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2357). — Krystalle (aus Essigester). F: 191°. Die Lösungen fluorescieren stark. — Liefert beim Einleiten von Luft in die siedende Lösung in alkoh. Kalilauge 2-Methyl-anthrachinon.

4. ***10-Oxy-9-oxymethyl-9.10-dihydro-anthracen*** $C_{15}H_{14}O_2 = HO \cdot HC{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CH \cdot CH_2 \cdot OH$.

(HO·CH_2, CBr, Cl, CH, Cl, OH) (?)

1.5-Dichlor-9-brom-10-oxy-9-oxymethyl-9.10-dihydro-anthracen(?) $C_{15}H_{11}O_2Cl_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.5-Dichlor-9.10-dibrom-9-brommethyl-9.10-dihydro-an-

thracen mit wäßr. Aceton und Calciumcarbonat (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2867, 2875). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther oder Chloroform + Petroläther). F: 179—181° (Zers.). — Macht aus einer Lösung von Kaliumjodid in Essigsäure Jod frei. Färbt sich in siedender alkoholischer Kalilauge orange.

1.5-Dichlor-9-brom-10-äthoxy-9-äthoxymethyl-9.10-dihydro-anthracen (?) $C_{19}H_{19}O_2Cl_2Br = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{14}H_7Cl_2Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Beim Kochen von 1.5-Dichlor-9.10-dibrom-9-brommethyl-9.10-dihydro-anthracen (?) mit absol. Alkohol (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2868, 2876). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°.

5. ***9.10-Dioxy-1.4-methylen-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen*** bzw. ***9.10-Dioxo-1.4-methylen-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydro-anthracen, 1.4-Methylen-1.2.3.4.11.12-hexahydro-anthrachinon*** $C_{15}H_{14}O_2$, Formel I bzw. II. *B.* Durch Hydrierung von 9.10-Dioxy-1.4-methylen-1.4-dihydro-anthracen (S. 1005) bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2351, 2369). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117°. — Löst sich beim Erwärmen in alkoh. Kalilauge mit blutroter Farbe; beim Einleiten von Luft in die Lösung bildet sich 1.4-Methylen-1.2.3.4-tetrahydro-anthrachinon (Syst. Nr. 677a).

9.10-Diacetoxy-1.4-methylen-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen $C_{19}H_{18}O_4 = C_{15}H_{12}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 9.10-Dioxy-1.4-methylen-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen mit Essigsäureanhydrid (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2352, 2369). — Krystalle (aus Essigester). F: 185°. — Löst sich in alkoh. Kalilauge beim Erwärmen mit blutroter Farbe; beim Einleiten von Luft in die Lösung entsteht 1.4-Methylen-1.2.3.4-tetrahydro-anthrachinon.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{16}O_2$.

1. ***1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-buten-(1), α-Äthyl-β.β-bis-[4-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{16}H_{16}O_2 = (HO \cdot C_6H_4)_2C:CH \cdot C_2H_5$.

1.1-Bis-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1), α-Äthyl-β.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{18}H_{20}O_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C:CH \cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Aufbewahren von Anisol mit Butyrylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (SKRAUP, NIETEN, *B.* **57**, 1299, 1300). — Blaßgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 95—96°.

2. ***2-Methyl-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-propen-(1), α.α-Dimethyl-β.β-bis-[4-oxy-phenyl]-äthylen*** $C_{16}H_{16}O_2 = (HO \cdot C_6H_4)_2C:C(CH_3)_2$.

2-Methyl-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), α.α-Dimethyl-β.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{18}H_{20}O_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid mit Isobuttersäureäthylester oder von 4.4'-Dimethoxy-benzophenon mit Isopropylmagnesiumbromid in siedendem Äther (PFEIFFER, WIZINGER, *A.* **461**, 146). — Blättchen (aus Alkohol). F: 64°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und siedendem Alkohol. — Wird durch Bromdampf tief violett gefärbt; löst sich in konz. Schwefelsäure tief orange bis tief carminrot, in einer Lösung von Überchlorsäure in Acetanhydrid + Eisessig tief carminrot (PF., W., *A.* **461**, 135, 146).

3. ***α.α-Bis-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-äthylen*** $C_{16}H_{16}O_2$, Formel I.

β-Brom-α.α-bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthylen $C_{18}H_{19}O_2Br = [CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)]_2C:CHBr$. *B.* Beim Kochen von 2.2-Dibrom-1.1-bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthan mit alkoh. Kalilauge (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3148). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 105°.

4. ***9.10-Dioxy-1.3-dimethyl-1.4-dihydro-anthracen*** bzw. ***9.10-Dioxo-1.3-dimethyl-1.4.9.10.11.12-hexahydro-anthracen, 1.3-Dimethyl-1.4.11.12-tetrahydro-anthrachinon*** $C_{16}H_{16}O_2$, Formel II bzw. III. *B.* Beim Kochen von α-Naphthochinon mit 2-Methyl-pentadien-(1.3) in Alkohol (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2342, 2358). — Krystalle (aus Methanol). F: 81°.

9.10-Diacetoxy-1.3-dimethyl-1.4-dihydro-anthracen $C_{20}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_{14}H_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 9.10-Dioxy-1.3-dimethyl-1.4-dihydro-anthracen mit Essigsäureanhydrid (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2358). — F: 174°. — Gibt beim Einleiten von Luft in die siedende Lösung in alkoh. Kalilauge 1.3-Dimethyl-anthrachinon.

4. Dioxy-Verbindungen $C_{17}H_{18}O_2$.

1. ***4.5-Dioxy-4.5-diphenyl-penten-(1), 1.2-Diphenyl-penten-(4)-diol-(1.2), α-Allyl-α.α'-diphenyl-äthylenglykol, Allylhydrobenzoin*** $C_{17}H_{18}O_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (E I 502). Zur Bildung aus Benzoin und Allylmagnesiumbromid vgl. DANILOW, Ж. **52**, 369, 372; C. **1923** III, 1017. — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 100°. Löslichkeit in Äther: 1,25 g in 5 cm^3, in Tetrachlorkohlenstoff: 0,17 g in 5 cm^3. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Die in Schwefelkohlenstoff gelöste Substanz liefert bei der Oxydation mit 2%iger wäßriger Kaliumpermanganat-Lösung Benzoesäure, Benzaldehyd und Ameisensäure. Verharzt bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure bei 0°. Liefert bei längerem Erwärmen mit 35%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder bei mehrstündigem Kochen mit 25%iger Schwefelsäure neben wenig Benzoesäure und anderen Produkten hauptsächlich Allyl-diphenyl-acetaldehyd $C_{17}H_{16}O$; die Verbindung $(C_{17}H_{16}O)_x$ (E I **6**, 502) konnte nicht wieder erhalten werden. Gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid und Bariumcarbonat in Benzol oder beim Kochen mit Acetanhydrid + Natriumacetat ein Monoacetat (s. u.).

Monoacetat $C_{19}H_{20}O_3 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Ligroin). F: 120—121° (DANILOW, Ж. **52**, 376; C. **1923** III, 1017). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

2. ***1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclopentan*** $C_{17}H_{18}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>C(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Aus Phenol und Cyclopentanon beim Aufbewahren mit konz. Salzsäure (v. BRAUN, *A.* **472**, 62). — Krystalle (aus Methanol). F: 155—156°. Kp_{12}: 270°. — Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck entstehen Phenol und 1-[4-Oxy-phenyl]-cyclopenten-(1). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° Phenol, 4-Cyclopentyl-phenol und andere Produkte.

1.1-Bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclopentan $C_{19}H_{22}O_2 = C_5H_8(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclopentan und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (v. BRAUN, *A.* **472**, 63). — F: 115°. Kp_{12}: 240—245°.

1.1-Bis-[4-acetoxy-phenyl]-cyclopentan $C_{21}H_{22}O_4 = C_5H_8(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. F: 79° (v. BRAUN, *A.* **472**, 63).

3. ***9.10-Dioxy-1.1.3-trimethyl-1.4-dihydro-anthracen*** bzw. ***9.10-Dioxo-1.1.3-trimethyl-1.4.9.10.11.12-hexahydro-anthracen, 1.1.3-Trimethyl-1.4.11.12-tetrahydro-anthrachinon*** $C_{17}H_{18}O_2$, Formel I bzw. II. *B.* Beim Kochen von α-Naphthochinon mit 2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3) (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2342, 2358). —

I. (HO; $C(CH_3)_2$; CH; $C\cdot CH_3$; CH_2; OH)   II. (CO; CH; $C(CH_3)_2$; CH; CO; CH; CH_2; $C\cdot CH_3$)

Krystalle (aus Alkohol). F: 119°. — Löst sich in alkoh. Kalilauge mit dunkelgrüner Farbe; beim Einleiten von Luft in die Lösung entsteht 1.1.3-Trimethyl-1.4-dihydro-anthrachinon (Syst. Nr. 677a).

5. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{20}O_2$.

1. ***4.4'-Dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-stilben, α.β-Bis-[4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthylen*** $C_{18}H_{20}O_2$, Formel III (H 1030). Liefert beim Kochen mit Silberoxyd in Aceton 2.5.2'.5'-Tetramethyl-stilbenchinon (GOLDSCHMIDT, BERNARD, *B.* **56**, 1966).

III. $HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$ IV. $HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$

2. ***4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-stilben, α.β-Bis-[4-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-äthylen*** $C_{18}H_{20}O_2$, Formel IV. *B.* Bei der Reduktion von 3.5.3'.5'-Tetramethyl-stilbenchinon mit Phenylhydrazin in siedendem Chloroform (GOLDSCHMIDT, BERNARD, *B.* **56**, 1964, 1966). Beim Kochen von 2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-äthan mit Zinkstaub in Alkohol (G., B., *B.* **56**, 1967). — Krystalle (aus Benzol). Löslich in Aceton, schwer löslich in Äther und Benzol, sehr schwer in Chloroform. Löslich in Natronlauge. — Liefert bei der Oxydation mit Bleidioxyd in Benzol 3.5.3'.5'-Tetramethyl-stilbenchinon zurück.

4.4'-Diacetoxy-3.5.3'5'-tetramethyl-stilben $C_{22}H_{24}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH: CH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-stilben und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (GOLDSCHMIDT, BERNARD, *B.* **56**, 1966). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 237° (unkorr.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Benzol, löslich in Äther und Petroläther.

3. ***1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan*** $C_{18}H_{20}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(C_6H_4\cdot OH)_2$ (E I 503). *B.* Aus 1 Mol Cyclohexanon und 2 Mol Phenol in Gegenwart von konz. Salzsäure (v. BRAUN, *A.* **472**, 54), von konz. Salzsäure oder Chlorwasserstoff in Eisessig oder von Chlorwasserstoff in Benzol (I. G. Farbenind., D.R.P. 467728, 484739; *C.* **1929** I, 3145; **1930** I, 2640; *Frdl.* **16**, 409, 1982) bei gelindem Erwärmen. — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 186° (I. G. Farbenind., D.R.P. 467728). — Bleibt bei schneller Destillation unter 250 mm Druck unverändert; bei langsamer Destillation unter 250 mm Druck entstehen Phenol und 1-[4-Oxy-phenyl]-cyclohexen-(1), bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erhält man außerdem 4-Cyclohexyl-phenol und harzige Produkte (v. B.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel im Autoklaven bei 230—250° Cyclohexanol, cis- und trans-4-Oxy-dicyclohexyl und eine Verbindung $C_{18}H_{28}O_2$ (glasig erstarrendes Öl; Kp_{13}: 260—270°) (v. B.). Bei mehrstündigem Erwärmen mit Salzsäure bilden sich 4-Cyclohexyl-phenol, Phenol und harzige Produkte (v. B.). — Überführung in harzartige Produkte durch Kondensation mit Aldehyden: I. G. Farbenind., D.R.P. 484739.

1.1-Bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexan $C_{20}H_{24}O_2 = C_6H_{10}(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan mit Dimethylsulfat und Alkali (v. BRAUN, *A.* **472**, 55). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 82°. Kp: 375—380°; Kp_{16}: 260—263°.

1.1-Bis-[4-acetoxy-phenyl]-cyclohexan $C_{22}H_{24}O_4 = C_6H_{10}(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1.1-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan mit Essigsäureanhydrid (v. BRAUN, *A.* **472**, 55). — Krystalle (aus Methanol). F: 122°. — Spaltet beim Erhitzen auf 375—380° etwas Essigsäure ab.

4. ***1.3-Dimethyl-1.3-bis-[4-oxy-phenyl]-cyclobutan (?)*** $C_{18}H_{20}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{HO\cdot C_6H_4}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_4\cdot OH}$ (?). *B.* Neben Phenol beim Behandeln von 2.2-Bis-[4-oxy-phenyl]-propan mit konz. Salzsäure bei 100° (v. BRAUN, *A.* **472**, 18, 65). — Nadeln (aus Benzol, Eisessig oder Methanol). F: 181°. Kp_{14}: 255—256°. — Liefert beim Erhitzen etwas 4-Isopropyl-phenol. Bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 125° unverändert.

1.3-Dimethyl-1.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclobutan (?) $C_{20}H_{24}O_2 = (CH_3)_2C_4H_4(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$(?). *B.* Aus 1.3-Dimethyl-1.3-bis-[4-oxy-phenyl]-cyclobutan(?) und Dimethylsulfat in Alkalilauge (v. BRAUN, *A.* **472**, 66). — Krystalle (aus Methanol). F: 115°. — Bleibt beim Behandeln mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin oder mit Natrium und Alkohol unverändert.

1.3-Dimethyl-1.3-bis-[4-acetoxy-phenyl]-cyclobutan (?) $C_{22}H_{24}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$(?). Blättchen (aus Methanol). F: 165° (v. BRAUN, *A.* **472**, 66).

6. Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{22}O_2$.

1. ***1-Phenyl-3-[4-oxy-5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-propen-(1)-ol-(3), [4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-styryl-carbinol*** $C_{19}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(CH(CH_3)_2)(CH_3)\cdot OH$

[4-Methoxy-5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-styryl-carbinol $C_{20}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH: CH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Cinnamoyl-carvacrol-methyläther mit Natrium in 95%igem Alkohol, zuletzt bei 100° (BOGERT, GOLDSTEIN, *Am. Perfumer* **23**, 526; *C.* **1929** II, 3128). — Tafeln (aus Alkohol). F: 54—55° (korr.). — Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung. Addiert Brom in Tetrachlorkohlenstoff.

2. ***2-Methyl-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan*** $C_{19}H_{22}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\text{———}CH_2}>C(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Kondensation von Phenol mit 1-Methyl-cyclohexanon-(2) in Gegenwart von konz. Salzsäure bei 38° (v. BRAUN, *A.* **472**, 61, 62). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135—137°. Kp_{12}: 280°.

3. ***3-Methyl-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan*** $C_{19}H_{22}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2\text{———}CH_2}>C(C_6H_4\cdot OH)_2$. Linksdrehende Form. *B.* Beim Behandeln von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Phenol und konz. Salzsäure bei 36° (v. BRAUN, *A.* **472**, 81). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 153—155°. Kp_2: 235—236°. $[\alpha]_D^{20}$:

—18,7° (Alkohol; p = 7). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf 100° 1-Methyl-3-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan, Phenol und andere Produkte.

4. ***4-Methyl-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan*** $C_{19}H_{22}O_2$ = $CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>C(C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit Phenol, Eisessig und Salzsäure (D: 1,19) auf 50—60° (I. G. Farbenind., D.R.P. 467728; *C.* **1929** I, 3145; *Frdl.* **16**, 409). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 179°.

5. ***2-Methyl-4-[fluorenyl-(9)]-pentandiol-(2.4)***, *α.α.α'-Trimethyl-α'-[fluorenyl-(9)]-trimethylenglykol* $C_{19}H_{22}O_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von [Fluorenyl-(9)]-magnesiumbromid mit Diacetonalkohol auf 110—120° (Maitland, Tucker, *Soc.* **1929**, 2566). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 110—112°. Leicht löslich in Aceton, Essigester, warmem Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

7. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{24}O_2$.

1. ***1-Cyclohexyl-1.2-diphenyl-äthandiol-(1.2)***, *α-Cyclohexyl-α.α'-diphenyl-äthylenglykol*, ***Cyclohexylhydrobenzoin*** $C_{20}H_{24}O_2$ = $C_6H_5 \cdot C(C_6H_{11})(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoin und Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther (Orechow, Tiffeneau, *Bl.* [4] **41**, 1179; vgl. a. Danilow, Venus-Danilowa, *B.* **59**, 383; D., Ж. **58**, 134). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159,5°—160 (D.), 159—160° (O., T.). Leicht löslich in Benzol und Essigester, löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther und Petroläther (O., T.; vgl. a. D., V.-D.; D.). — Liefert beim Erhitzen mit Oxalsäure oder 50%iger Schwefelsäure Cyclohexyl-diphenyl-acetaldehyd, ms-Cyclohexyl-desoxybenzoin und Cyclohexyl-benzhydryl-keton; beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure unterhalb 0° entsteht Cyclohexyl-benzhydryl-keton als einziges Reaktionsprodukt (D., V.-D.; D.; O., T.).

Monoacetat $C_{22}H_{26}O_3$ = $C_6H_5 \cdot C(C_6H_{11})(OH) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Cyclohexylhydrobenzoin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Danilow, Venus-Danilowa, *B.* **59**, 384; D., Ж. **58**, 134). — Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 174°.

2. ***1.1-Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-cyclohexan*** $C_{20}H_{24}O_2$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>C[C_6H_3(CH_3)^3(OH)^4]_2$. *B.* Aus Cyclohexanon und o-Kresol in Eisessig + konz. Salzsäure bei 50° oder in Gegenwart von Chlorwasserstoff in Benzol bei 0° (I. G. Farbenind., D.R.P. 467728, 484739; *C.* **1929** I, 3145; **1930** I, 2640; *Frdl.* **16**, 409, 1983). — Tafeln (aus Essigsäure). F: 184°. — Überführung in harzartige Produkte durch Kondensation mit Aldehyden: I. G. Farbenind., D.R.P. 484739.

8. 1.3-Bis-[3-oxy-pentyl-(3)]-2.4-diphenyl-cyclobutan, 1.3-Bis-[oxy-diäthyl-methyl]-2.4-diphenyl-cyclobutan, ε-Tetraäthyl-truxilldiol

$C_{26}H_{36}O_2$ = $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{CH(C_6H_5)}>CH \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. Zur Konfiguration vgl. die Angaben bei ε-Truxillsäure, Syst. Nr. 994. — *B.* Beim Erwärmen von ε-Truxillsäure-diäthylester mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (Stoermer, Neumaerker, Schmidt, *B.* **58**, 2711). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 201°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd eine krystallisierende, bei 146—147° schmelzende Verbindung und ungesättigte ölige Produkte.

[Mattheme]

9. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2$.

1. ***Bis-[4-oxy-phenyl]-acetylen***, ***4.4'-Dioxy-tolan*** $C_{14}H_{10}O_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot C⋮C \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4.4'-Dimethoxy-tolan $C_{16}H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C⋮C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 1031). *B.* Beim Erhitzen von 2.2.2-Trichlor- oder 2.2.2-Tribrom-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan, β.β-Dichlor- oder β.β-Dibrom-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen oder β-Brom-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 180—200° (Harris, Frankforter, *Am. Soc.* **48**, 3148). Beim Behandeln von Anisil-dihydrazon mit Quecksilber(II)-oxyd in

Benzol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 82). — Nadeln (aus Eisessig). F: 145° (SCH., B.), 141° (H., F.). — Liefert bei der Einw. der berechneten Menge Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Dioxan 4.4′-Dimethoxy-isostilben (SCH., B., *A.* **463**, 123; vgl. a. WEYGAND, SIEBENMARK, *B.* **73** [1940], 766). — Färbt sich in konz. Schwefelsäure blaustichig rot (SCH., B.).

4.4′-Diäthoxy-tolan $C_{18}H_{18}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{:}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 1031). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* **48**, 3148). — F: 160°.

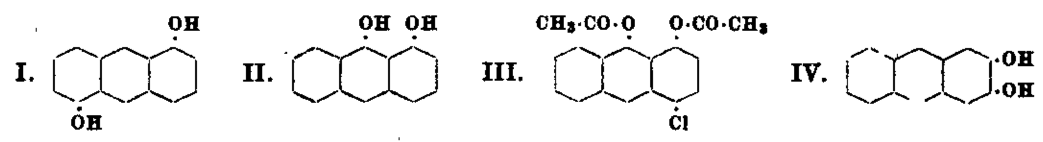
2. ***1.2-Dioxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 1032; E I 504). Das Präparat von LAGODZINSKI (*B.* **36** [1903], 4020; *A.* **342** [1905], 87) war nicht rein (HALL, PERKIN, *Soc.* **123**, 2035). — *B.* Durch Reduktion von 3.4-Dioxy-anthranol-(9) mit amalgamiertem Aluminium in wäßrig-alkoholischem Ammoniak oder von Alizarin mit amalgamiertem Aluminium in 20%iger Kalilauge (H., P., *Soc.* **123**, 2034, 2035). — Farblose Blättchen, die sich allmählich schwach grün färben. F: 160—162° (H., P.), 160—161° (GREEN, *Soc.* **1927**, 555). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe; die orangefarbene Lösung in Alkalilauge wird beim Aufbewahren an der Luft erst blau, dann schwarz (H., P.). — Läßt sich nicht methylieren; bei der Einw. von äther. Diazomethan-Lösung entsteht eine bei 55—60° schmelzende Substanz (H., P.). Gibt bei der Einw. von Thionylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in Schwefelkohlenstoff 1.2-Thionyldioxy-anthracen (s. u.) (GR.). — Gibt mit alkoh. Bleiacetat-Lösung einen hellbraunen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine braune Färbung (H., P.).

1.2-Diacetoxy-anthracen $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 1032). *B.* Beim Kochen von 1.2-Dioxy-anthracen mit Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Pyridin (HALL, PERKIN, *Soc.* **123**, 2034). — Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 157—157,5°.

1.2-Thionyldioxy-anthracen $C_{14}H_8O_3S = C_{14}H_8{<}^{O}_{O}{>}SO$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 1.2-Dioxy-anthracen bei Gegenwart von Pyridin in Schwefelkohlenstoff (GREEN, *Soc.* **1927**, 557). — Blaßbräunliche Krystalle. Färbt sich bei 125° dunkel, schmilzt unter Zersetzung bei 138—139°. Die Lösung in kaltem Alkohol ist dunkelorange. — Ist an der Luft beständig. Zersetzt sich beim Kochen mit Eisessig oder mit Eisessig und Pyridin. Löst sich unter Hydrolyse in kalter wäßriger Natronlauge mit hellorangegelber, in konz. Schwefelsäure mit dunkeloranger, rasch in Blau übergehender Farbe.

3. ***1.5-Dioxy-anthracen, Rufol*** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel I (H 1032; E I 504). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkal. Natriumsulfit-Lösung: MOIR, *Soc.* **1927**, 1810.

4. ***1.9-Dioxy-anthracen. 1-Oxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel II, ist desmotrop mit 1-Oxy-anthron-(9), Syst. Nr. 753.



1.9-Diacetoxy-anthracen $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf 1-Oxy-anthron-(9) in Pyridin (GREEN, *Soc.* **1927**, 2343; vgl. a. K. H. MEYER, SANDER, *A.* **420**, 119). — Hellgelbe Prismen. F: 211° (GR.), 210—211° (GOODALL, PERKIN, *Soc.* **125**, 473; ZAHN, KOCH, *B.* **71** [1938], 178).

1.9-Thionyldioxy-anthracen $C_{14}H_8O_3S = C_{14}H_8{<}^{O}_{O}{>}SO$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid und Pyridin auf 1.9-Dioxy-anthracen in Schwefelkohlenstoff (GREEN, *Soc.* **1927**, 2344). — Blaß grünlichgelbe Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 115° (Zers.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlich goldgelber, in warmer Natronlauge mit hell goldbrauner Farbe.

4-Chlor-1.9-diacetoxy-anthracen $C_{18}H_{13}O_4Cl$, Formel III. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf 4-Chlor-1-oxy-anthranol-(9) in Pyridin (GREEN, *Soc.* **1927**, 2343). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157°.

4-Chlor-1.9-thionyldioxy-anthracen $C_{14}H_7O_3ClS = C_{14}H_7Cl{<}^{O}_{O}{>}SO$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid und Pyridin auf 4-Chlor-1-oxy-anthranol-(9) in Schwefelkohlenstoff (GREEN, *Soc.* **1927**, 2344). — Blaß grünlichgelbe Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 123—124° (Zers.).

5. ***2.3-Dioxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel IV auf S. 998 (H 1033; E I 504). *B.* Bei der Reduktion von 2.3-Dioxy-anthranol-(9) mit amalgamiertem Aluminium in verd. Alkohol (GREEN, *Soc.* **1927**, 556). — Schwach grünlichgelbe Plättchen. Sublimiert bei ca. 260°; F: 282°. Löst sich in Alkohol und Aceton mit hellgelber Farbe und schwach purpurroter Fluorescenz. — Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Pyridin 2.3-Thionyldioxy-anthracen. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol oder Aceton eine dunkelblaugrüne Färbung.

2.3-Diacetoxy-anthracen $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 1033). *B.* Beim Kochen von 2.3-Dioxy-anthracen oder 2.3-Thionyldioxy-anthracen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin (GREEN, *Soc.* **1927**, 556, 558). — Plättchen (aus Alkohol). F: 175°. — Gibt beim Kochen mit Chromessigsäure Hystazarindiacetat.

2.3-Thionyldioxy-anthracen $C_{14}H_8O_3S = C_{14}H_8{<}^{O}_{O}{>}SO$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 2.3-Dioxy-anthracen bei Gegenwart von Pyridin in Schwefelkohlenstoff (GREEN, *Soc.* **1927**, 557). — Gelbliche Schuppen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 188° (Zers.). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Eisessig und Pyridin 2.3-Dioxy-anthracen, beim Kochen mit Acetanhydrid und Pyridin 2.3-Diacetoxy-anthracen. Löst sich unter Hydrolyse in konz. Schwefelsäure mit goldbrauner, in wäßr. Natronlauge mit schwach gelblichgrüner Farbe. Die Lösung in heißem Alkohol färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkel grünlichgelb.

6. ***2.6-Dioxy-anthracen, Flavol*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 1033). Das Präparat von SCHÜLER (*B.* **15** [1882], 1808) war nach HALL, PERKIN, *Soc.* **123**, 2034 nicht rein. — *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dioxy-anthron-(9) oder von 2.6-Dioxy-anthrachinon mit amalgamiertem Aluminium in siedendem oder wäßrig-alkoholischem Ammoniak oder verd. Alkalilauge (HALL, PERKIN, *Soc.* **123**, 2033, 2035). — Blättchen, die sich rasch hellgrün färben. Wird bei 270° dunkel und schmilzt bei 295—300° unter Schwärzung (H., P.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkalischer Natriumsulfit-Lösung: MOIR, *Soc.* **1927**, 1810. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit blauer Fluorescenz (H., P.). Die grüne Fluorescenz alkal. Lösungen verschwindet beim Aufbewahren an der Luft, die Lösungen scheiden einen dunkelfarbigen Niederschlag aus (H., P.). — Kuppelt mit Diazobenzol unter Bildung eines braunen, in Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löslichen Disazofarbstoffs (H., P.). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine braune Färbung (H., P.). Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen blauviolett (H., P.).

2.6-Dimethoxy-anthracen $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 2.6-Dioxy-anthracen oder 2.6-Diacetoxy-anthracen in Alkalilauge (HALL, PERKIN, *Soc.* **123**, 2034). Beim Kochen von 2.6-Diacetoxy-anthracen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (H., P.). Bei langsamem Leiten von 2.6-Dimethoxy-anthrachinon im Wasserstoffstrom über einen Kupfer-Zink-Katalysator bei 375° (I. G. Farbenind., D.R.P. 472825; *Frdl.* **16**, 1190). — Blättchen (aus Eisessig). F: 255—256° (H., P.; I. G. Farbenind.).

2.6-Diäthoxy-anthracen $C_{18}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 1033). *B.* Beim Kochen von 2.6-Diacetoxy-anthracen mit alkoh. Schwefelsäure (HALL, PERKIN, *Soc.* **123**, 2034). — F: 230—231°.

2.6-Diacetoxy-anthracen $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 1033). *B.* Beim Kochen von 2.6-Dioxy-anthracen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin (HALL, PERKIN, *Soc.* **123**, 2033). — Blättchen (aus Eisessig). F: 260—261°. Löst sich in Alkohol und Eisessig ohne Fluorescenz.

7. ***2.7-Dioxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.6-Dioxy-anthron-(9) oder von 2.7-Dioxy-anthrachinon mit amalgamiertem Aluminium in siedendem wäßrigem oder wäßrig-alkoholischem Ammoniak oder verd. Alkalilauge (HALL, PERKIN, *Soc.* **123**, 2035). — Nadeln (aus Benzol). Wird bei 250° dunkel und schmilzt bei 280—285° unter Schwärzung (H., P.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkal. Natriumsulfit-Lösung: MOIR, *Soc.* **1927**, 1810. — Gibt mit Alkohol und Eisessig violett fluorescierende Lösungen; die orangerote, grün fluorescierende Lösung in Schwefelsäure wird beim Erhitzen tief blaugrün (H., P.). Mit Eisenchlorid in Alkohol entsteht eine grünbraune Lösung, aus welcher ein dunkelfarbiger Niederschlag ausfällt (H., P.). Bildet ein rotes, in Schwefelsäure mit grüner Farbe lösliches Bis-benzolazo-Derivat (H., P.).

2.7-Dimethoxy-anthracen $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.7-Diacetoxy-anthracen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (HALL, PERKIN, *Soc.* **123**, 2032). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 216—217°. Gibt mit Alkohol und Eisessig eine violett fluorescierende, mit konz. Schwefelsäure eine orangebraune, grün fluorescierende Lösung.

2.7-Diäthoxy-anthracen $C_{18}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.7-Diacetoxy-anthracen mit alkoh. Schwefelsäure (HALL, PERKIN, *Soc.* **123**, 2033). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 192—193°.

2.7-Diacetoxy-anthracen $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.7-Dioxy-anthracen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin (HALL, PERKIN, *Soc.* **123**, 2032). — Blättchen (aus Eisessig). F: 282°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in Eisessig.

8. ***2.9-Dioxy-anthracen, 2-Oxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel I.

Bis-[9-acetoxy-anthryl-(2)]-sulfid, 9.9'-Diacetoxy-[2.2'-dianthrylsulfid] $C_{32}H_{22}O_4S$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure im Rohr auf 140—150° und nachfolgenden Acetylieren (PERKIN, SEWELL, *Soc.* **123**, 3039). — Blaßgelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei 198—205°.

I. II. III. IV.

9. ***2.10-Dioxy-anthracen, 3-Oxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel III, ist desmotrop mit 3-Oxy-anthron-(9), Syst. Nr. 753.

2.10-Diacetoxy-anthracen $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 1034). *B.* Durch Acetylierung von 3-Oxy-anthranol-(9) mit Acetanhydrid und Pyridin (HARDACRE, PERKIN, *Soc.* **1929**, 183, 187). — Nadeln. F: 157—158° (H., P.), 159° (GOODALL, P., *Soc.* **125**, 473). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in heißer essigsaurer Lösung 2.2'-Dioxy-9.9'-dihydro-dianthron (P., WHATHAM, *Soc.* **121**, 295).

3-Jod-2.10-diacetoxy-anthracen $C_{18}H_{13}O_4I$, Formel IV. *B.* Durch Behandlung von 2-Jod-3-oxy-anthranol-(9) (Syst. Nr. 753) mit Acetanhydrid und Pyridin (HARDACRE, PERKIN, *Soc.* **1929**, 190). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in heißem Eisessig und nachfolgenden Hydrolyse 3.3'-Dijod-2.2'-dioxy-9.9'-dihydro-dianthron.

10. ***9.10-Dioxy-anthracen, Anthrahydrochinon*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 10-Oxy-anthron-(9), Syst. Nr. 753.

9.10-Dimethoxy-anthracen, Anthrahydrochinondimethyläther $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O\cdot CH_3)_2$ (E I 504). Liefert beim Erwärmen mit Brom oder beim Zusammenschmelzen mit Jod Anthrachinon (K. H. MEYER, *A.* **379** [1911], 71). Gibt bei längerer Einw. von Natrium in Äther neben gasförmigen Produkten die Natriumverbindung des Anthrahydrochinonmonomethyläthers (Syst. Nr. 753) (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 37, 40).

Anthrahydrochinon-dischwefelsäure $C_{14}H_{10}O_8S_2 = C_{14}H_8(O\cdot SO_2\cdot OH)_2$. *B.* Durch Eintragen von Anthrachinon in Lösungen von Chlorsulfonsäure oder Chlorsulfonsäuremethylester in Pyridin bei 25—30° und nachfolgendes Erwärmen auf 65—70° unter Zusatz von Kupferpulver (I. G. Farbenind., D.R.P. 473471; *C.* **1929** II, 1075; *Frdl.* **16**, 1200). — Dinatriumsalz. Gelbe Krystalle.

1.5-Dichlor-9.10-diacetoxy-anthracen, 1.5-Dichlor-anthrahydrochinon-diacetat $C_{18}H_{12}O_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. Die E I 505 unter dieser Formel beschriebene Verbindung von ECKERT, POLLACK (*M.* **38**, 27) ist als 1.5-Dichlor-anthrachinon erkannt (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **58**, 977). — *B.* 1.5-Dichlor-anthrahydrochinon-diacetat entsteht beim Erhitzen von 1.5-Dichlor-10-oxy-anthron-(9) oder 1.5-Dichlor-10-acetoxy-anthron-(9) mit Acetanhydrid und Pyridin (B., C., M., *B.* **58**, 977, 982). — Hellgelbe Nadeln (aus Xylol). Färbt sich bei 300° dunkel und schmilzt bei 314° unter Schwärzung.

9.10-Bis-phenylmercapto-anthracen $C_{26}H_{18}S_2 = C_{14}H_8(S\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 9.10-Dibrom-anthracen mit Thiophenol und Piperidin in Benzol im Rohr auf 180° (HEILBRON, HEATON, *Soc.* **123**, 180). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 212°. — Wird weder von heißer Alkalilauge noch von heißer konzentrierter Salzsäure hydrolysiert. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure entsteht Anthrachinon.

11. ***1.2-Dioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. Formel V. *B.* Bei der Reduktion von Phenanthrenchinon-(1.2) mit $Na_2S_2O_4$ in Wasser (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 1901). — Nadeln

(aus verd. Alkohol). F: 178°. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Färbt sich beim Aufbewahren dunkel. Durch Einw. von Luft erhält man in wäßr. Alkalilauge ein grünes Chinhydron, in alkoh. Natronlauge das Natriumsalz des 2-Oxy-phenanthrenchinons-(1.4).

1.2-Dimethoxy-phenanthren $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 1.2-Dioxy-phenanthren in alkal. Lösung in Stickstoff-Atmosphäre (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 1901). — Nadeln (aus Ligroin). F: 102°. Im Vakuum destillierbar.

1.2-Diacetoxy-phenanthren $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Phenanthrenchinon-(1.2) mit Zinkstaub, Natriumacetat und Acetanhydrid (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 1938). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 146—147°. Sehr leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin.

12. ***1.4-Dioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel VI.

1.4-Diacetoxy-phenanthren $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenanthrenchinon-(1.4), Zinkstaub und Natriumacetat mit Acetanhydrid (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2470). — Nadeln (aus Ligroin). F: 140°.

OH ·OH — V.   OH OH — VI.   OH HO — VII.   OH HO· — VIII.

13. ***1.6-Dioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel VII. *B.* Neben 2.6- und 3.6-Dioxy-phenanthren beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Phenanthren-sulfonsäure-(3) mit konz. Schwefelsäure auf 125—130° und Verschmelzen der Kaliumsalze der entstandenen Phenanthren-disulfonsäuren mit Kaliumhydroxyd bei 280—305°; Trennung der Isomeren erfolgt durch Überführung in die Diacetate und fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und aus Benzol + Ligroin (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2477). — Blaßrote Nadeln (aus verd. Alkohol oder Xylol + Toluol). F: 253° (korr.). Läßt sich bei Luftabschluß destillieren. Schwer löslich in Toluol, löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Löst sich in Alkalilauge mit blauer Fluorescenz; die Lösung färbt sich an der Luft dunkel. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Wird durch Silberoxyd in siedendem Nitrobenzol nicht verändert.

1.6-Dimethoxy-phenanthren $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 1.6-Dioxy-phenanthren in alkal. Lösung (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2481). — Nadeln (aus Methanol). F: 117°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

1.6-Diacetoxy-phenanthren $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1.6-Dioxy-phenanthren mit Acetanhydrid (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2478). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186° (korr.).

14. ***1.7-Dioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel VIII. *B.* Neben 2.6- und 2.7-Dioxy-phenanthren beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Phenanthren-sulfonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf 125—130° und Verschmelzen der Kaliumsalze der entstandenen Phenanthren-disulfonsäuren mit Kaliumhydroxyd bei 280—305°; Trennung der Isomeren erfolgt durch Überführung in die Diacetate und fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und aus Benzol + Ligroin (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2479). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Xylol + Toluol). F: 205° (korr.). Läßt sich bei Luftabschluß destillieren. Schwer löslich in Toluol, löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Löst sich in Alkalilauge mit blauer Fluorescenz; die Lösung färbt sich an der Luft dunkel. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Wird durch Silberoxyd in siedendem Nitrobenzol nicht verändert.

1.7-Diacetoxy-phenanthren $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1.7-Dioxy-phenanthren mit Acetanhydrid (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2479). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 125°.

15. ***2.6-Dioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. oben bei 1.6-Dioxy-phenanthren und bei 1.7-Dioxy-phenanthren. — Plättchen (aus verd. Alkohol oder Xylol + Toluol). F: 239° (korr.) (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2480). Läßt sich unter Luftabschluß destillieren. Schwer löslich in Toluol, löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Die Lösung in Alkalilauge färbt sich an der Luft dunkel. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Wird durch Silberoxyd in siedendem Nitrobenzol nicht verändert.

·OH HO

2.6-Dimethoxy-phenanthren $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 2.6-Dioxy-phenanthren in alkal. Lösung (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2481). — Nadeln (aus Methanol). F: 87°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

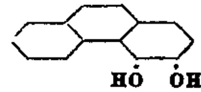
2.6-Diacetoxy-phenanthren $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dioxy-phenanthren mit Acetanhydrid (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2478). — Plättchen (aus Alkohol). F: 122—123°.

16. ***2.7-Dioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei 1.7-Dioxy-phenanthren (S. 1001). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Xylol + Toluol). F: 265° (korr.) (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2480). Läßt sich bei Luftabschluß destillieren. Schwer löslich in Toluol, löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Die Lösung in Alkalilauge färbt sich an der Luft dunkel. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Wird durch Silberoxyd in siedendem Nitrobenzol nicht verändert.

2.7-Dimethoxy-phenanthren $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 2.7-Dioxy-phenanthren in alkal. Lösung (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2481). — Nadeln (aus Methanol). F: 167—168°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

2.7-Diacetoxy-phenanthren $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.7-Dioxy-phenanthren mit Acetanhydrid (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2479). — Plättchen (aus Alkohol). F: 183,5° (korr.).

17. ***3.4-Dioxy-phenanthren, Morphol*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 1034; E I 505). *B.* Bei der Reduktion von Phenanthrenchinon-(3.4) mit wäßr. $Na_2S_2O_4$-Lösung oder mit Schwefeldioxyd (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 946).



3.4-Diacetoxy-phenanthren, Morpholdiacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 1035). *B.* Beim Kochen von Phenanthrenchinon-(3.4) mit Zinkstaub, Natriumacetat und Acetanhydrid (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 947). — Krystalle (aus Benzol). F: 158° (unkorr.).

18. ***3.6-Dioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei 1.6-Dioxy-phenanthren (S. 1001). — Graue Plättchen (aus verd. Alkohol oder Xylol + Toluol). F: 225° (korr.) (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2477). Läßt sich bei Luftabschluß destillieren. Schwer löslich in Toluol, löslich in siedendem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalilauge mit blauer Fluorescenz; die Lösung färbt sich an der Luft dunkel. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Wird durch Silberoxyd in siedendem Nitrobenzol nicht verändert.

3.6-Dimethoxy-phenanthren $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf 3.6-Dioxy-phenanthren in alkal. Lösung (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2481, 2484). — Nadeln (aus Methanol). F: 105°. Läßt sich bei 3 mm Druck destillieren. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

3.6-Diacetoxy-phenanthren $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dioxy-phenanthren mit Acetanhydrid (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2478). — Blättchen (aus Alkohol). F: 124,5°.

19. ***9.10-Dioxy-phenanthren, Phenanthrenhydrochinon, Hydrophenanthrenchinon*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 1035; E I 505). *B.* Aus Phenanthrenchinon beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (GOLDSCHMIDT, VOGT, BREDIG, *A.* **445**, 135; vgl. DUTT, *Soc.* **127**, 2971), bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin-Lösung unter Druck bei 160°, neben wenig Phenanthrol-(9) (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2680) oder durch Einw. von gärender Hefe (LÜERS, MENGELE, *Bio. Z.* **179**, 245). — F: 148° (v. BR., BAYER). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1600,0 kcal/Mol (VALEUR, *A. ch.* [7] **21** [1900], 563; vgl. SWIETOSLAWSKI, STARCZEWSKA, *J. Chim. phys.* **23**, 822). — Über ein grünes Zwischenprodukt, das bei der Oxydation von Phenanthrenhydrochinon zu Phenanthrenchinon mit Blei(IV)-oxyd in Benzol auftritt, vgl. GOLDSCHMIDT, CHRISTMANN, *B.* **57**, 712, 714. Gibt beim Kochen mit Dimethylsulfat in 5%iger Kalilauge unter Wasserstoff Phenanthrenhydrochinon-monomethyläther; bei einigen Versuchen entstanden in Petroläther unlösliche Schmieren (G., SCHMIDT, *B.* **55**, 3205).

9-Oxy-10-methoxy-phenanthren, Phenanthrenhydrochinon-monomethyläther $C_{15}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4-C\cdot OH \\ | \qquad \| \\ C_6H_4-C\cdot O\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von Phenanthrenhydrochinon mit Dimethylsulfat und 5%iger Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (GOLDSCHMIDT, SCHMIDT, *B.* **55**, 3206). Aus Bis-[10-methoxy-phenanthryl-(9)]-peroxyd bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Äther (G., SCH.). — Nadeln (aus Petroläther). Bräunt sich bei 92°; F: 103°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther. —

Löst sich leicht in verd. Natronlauge mit bräunlicher Farbe; die Lösung oxydiert sich an der Luft unter Bildung von Phenanthrenchinon. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumeisen(III)-cyanid in verd. Kalilauge Bis-[10-methoxy-phenanthryl-(9)]-peroxyd.

9.10-Dimethoxy-phenanthren, Phenanthrenhydrochinon-dimethyläther $C_{16}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4—C\cdot O\cdot CH_3 \\ C_6H_4—C\cdot O\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Phenanthrenchinon auf eine Lösung von Zinkdimethyl in absol. Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Methanol (GOLDSCHMIDT, SCHMIDT, *B.* **55**, 3207). — Krystalle (aus Benzol). F: 87°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in siedender Natronlauge.

9-Oxy-10-äthoxy-phenanthren, Phenanthrenhydrochinon-monoäthyläther $C_{16}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4—C\cdot OH \\ C_6H_4—C\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (H 7, 802). Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIDT, SCHMIDT, *B.* **55**, 3198, 3207. — *B.* Phenanthrenhydrochinon-monoäthyläther bzw. sein Kaliumsalz bildet sich aus Bis-[10-äthoxy-phenanthryl-(9)]-peroxyd bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Äther, beim Aufbewahren mit Phenylhydrazin in Benzol unter Lichtausschluß, beim Schütteln mit konz. Jodwasserstoffsäure in Äther + Benzol oder bei der Behandlung mit 4-Phenyl-benzophenonkalium in Benzol unter Wasserstoff (G., SCH.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumeisen(III)-cyanid in verd. Kalilauge oder mit Blei(IV)-oxyd und wasserfreiem Kaliumcarbonat in Äther Bis-[10-äthoxy-phenanthryl-(9)]-peroxyd. — Kaliumsalz. Gelbliche Krystalle. Färbt sich an der Luft schnell grünlich.

9-Oxy-10-phenoxy-phenanthren, Phenanthrenhydrochinon-monophenyläther $C_{20}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4—C\cdot OH \\ C_6H_4—C\cdot O\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von Phenanthrenchinon-diphenylacetal oder von Bis-[10-phenoxy-phenanthryl-(9)]-peroxyd mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (GOLDSCHMIDT, VOGT, BREDIG, *A.* **445**, 131). — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 140—141°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Gibt bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure Phenanthrenchinon, bei der Oxydation mit Kaliumeisen(III)-cyanid in kalter verdünnter Natronlauge Bis-[10-phenoxy-phenanthryl-(9)]-peroxyd.

9-Oxy-10-acetoxy-phenanthren, Phenanthrenhydrochinon-monoacetat $C_{16}H_{12}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4—C\cdot OH \\ C_6H_4—C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ (H 1036). *B.* Beim gelinden Erwärmen von Phenanthrenhydrochinon mit Acetanhydrid, zweckmäßig in Kohlendioxyd-Atmosphäre (GOLDSCHMIDT, W. SCHMIDT, *B.* **55**, 3208; J. SCHMIDT, SCHAIRER, *B.* **56**, 1333). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol + Chloroform). F: 170° (Zers.) (G., W. SCH.), 181—182° (J. SCH., SCH.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther und Schwefelkohlenstoff (J. SCH., SCH.). — Löst sich in verd. Natronlauge nach GOLDSCHMIDT, W. SCHMIDT unter Hydrolyse und gleichzeitiger Oxydation zu Phenanthrenchinon, nach J. SCHMIDT, SCHAIRER unter Umwandlung in Diphenylenglykolsäure. Wird durch kurzes Kochen mit konz. Salzsäure zu Phenanthrenhydrochinon verseift (J. SCH., SCH.). Gibt bei der Oxydation mit Blei(IV)-oxyd in Äther im Dunkeln Bis-[10-acetoxy-phenanthryl-(9)]-peroxyd (G., W. SCH.).

9.10-Diacetoxy-phenanthren, Phenanthrenhydrochinon-diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4—C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \\ C_6H_4—C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ (H 1036; E I 506). *B.* Beim Kochen von Phenanthren-hydrochinon-monoacetat mit der 3- bis 4-fachen Menge Acetanhydrid (J. SCHMIDT, SCHAIRER, *B.* **56**, 1334). — Krystalle (aus Eisessig). F: 202°. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,45) in Eisessig + Acetanhydrid bei —5° 2.7-Dinitro-9.10-diacetoxy-phenanthren.

Bis-[10-methoxy-phenanthryl-(9)]-peroxyd $C_{30}H_{22}O_4 = \left[\begin{matrix} C_6H_4—C\cdot O\cdot CH_3 \\ C_6H_4—C\cdot O—— \end{matrix}\right]_2$. *B.* Bei der Oxydation von Phenanthrenhydrochinon-monomethyläther mit Kaliumeisen(III)-cyanid in verd. Kalilauge (GOLDSCHMIDT, SCHMIDT, *B.* **55**, 3208). — Farblose Krystalle (aus Benzol + Äther). F: 165° (Zers.). Kaum löslich in Petroläther, schwer in Äther, leicht in Benzol und Toluol, sehr leicht in Chloroform. Die Farbe der Lösungen ist anfangs grünlichgelb und vertieft sich beim Aufbewahren infolge Dissoziation in Methoxy-phenanthroxyl $\begin{matrix} C_6H_4—C\cdot OCH_3 \\ C_6H_4—C\cdot O— \end{matrix}$ (nachgewiesen durch Mol.-Gew.-Bestimmungen und colorimetrische Untersuchung); das Gleichgewicht ist erst nach einigen Stunden erreicht. — Die Lösung in Benzol liefert bei mehrtägiger Einw. von Sauerstoff Phenanthrenchinon, durch Permanganat in Aceton wird sie sofort entfärbt. Die Lösung in Äther liefert beim Schütteln mit Zinkstaub

und Eisessig Phenanthrenhydrochinon-monomethyläther. Liefert mit Triphenylmethyl in Benzol in Kohlendioxyd-Atmosphäre Phenanthrenhydrochinon-methyläther-trityläther, der durch Alkali in Triphenylcarbinol und Phenanthrenhydrochinon-monomethyläther gespalten wird.

Bis-[10-äthoxy-phenanthryl-(9)]-peroxyd $C_{32}H_{26}O_4 = \left[\begin{array}{l} C_6H_4—C\cdot O\cdot C_2H_5 \\ C_6H_4—C\cdot O—— \end{array}\right]_2$. *B.* Bei der Oxydation von Phenanthrenhydrochinon-monoäthyläther mit Kaliumeisen(III)-cyanid in verd. Kalilauge oder mit Blei(IV)-oxyd und wasserfreiem Kaliumcarbonat in Äther (GOLDSCHMIDT, SCHMIDT, *B.* **55**, 3210). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 138° (Zers.). Krystallisiert aus 50° warmem Benzol mit 2 Mol Krystallbenzol, das leicht abgegeben wird. Fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther, ziemlich schwer in Benzol und Toluol, leicht in Chloroform mit gelbgrüner Farbe, die sich beim Aufbewahren infolge Dissoziation in Äthoxyphenanthroxyl $C_{14}H_8(O\cdot C_2H_5)\cdot O—$ vertieft; das Gleichgewicht ist erst nach einigen Stunden erreicht. — Liefert bei mehrtägiger Einw. von Sauerstoff in Benzol erst Phenanthrenchinon, dann Diphensäure. Wird auch durch Brom in Chloroform zu Phenanthrenchinon oxydiert. Die Lösung in Benzol wird durch Permanganat in Aceton sofort entfärbt. Oxydiert Hydrochinon in Äther + Benzol zu Chinon. Wird beim Schütteln mit Zinkstaub und Eisessig in Äther, beim Aufbewahren mit Phenylhydrazin in Benzol unter Lichtausschluß oder beim Schütteln mit konz. Jodwasserstoffsäure in Äther + Benzol zu Phenanthrenhydrochinon-monoäthyläther reduziert. Bei der Einw. von Triphenylmethyl in Benzol in Kohlendioxyd-Atmosphäre erhält man Phenanthrenhydrochinon-äthyl-äther-trityläther, der durch Behandlung mit Alkali in Triphenylcarbinol und Phenanthrenhydrochinon-monoäthyläther gespalten wird. Liefert mit 4-Phenyl-benzophenon-kalium in Benzol in Wasserstoff-Atmosphäre das Kaliumsalz des Phenanthrenhydrochinon-monoäthyläthers.

Bis-[10-phenoxy-phenanthryl-(9)]-peroxyd $C_{40}H_{26}O_4 = \left[\begin{array}{l} C_6H_4—C\cdot O\cdot C_6H_5 \\ C_6H_4—C\cdot O—— \end{array}\right]_2$. *B.* Bei der Oxydation von Phenanthrenhydrochinon-monophenyläther mit Kaliumeisen(III)-cyanid in verd. Natronlauge unter Kühlung (GOLDSCHMIDT, VOGT, BREDIG, *A.* **445**, 132). — Prismen (aus Chloroform + Äther). F: 166—167° (Zers.). In der Kälte schwer löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, am leichtesten in Chloroform und Pyridin. — Die Lösungen in Chloroform und Pyridin färben sich in der Hitze rosa infolge Dissoziation in Phenoxy-phenanthroxyl $C_{14}H_8(O\cdot C_6H_5)\cdot O—$. Beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig entsteht Phenanthrenhydrochinon-monophenyläther. Liefert bei kurzem Erwärmen mit konz. Salpetersäure oder bei der Einw. von Brom in Chloroform bei Zimmertemperatur Phenanthrenchinon.

Bis-[10-acetoxy-phenanthryl-(9)]-peroxyd $C_{32}H_{22}O_6 = \left[\begin{array}{l} C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \\ C_6H_4\cdot C\cdot O———— \end{array}\right]_2$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Chloroform bestimmt. — *B.* Beim Schütteln von Phenanthrenhydrochinon-monoacetat mit Blei(IV)-oxyd in Äther unter Lichtausschluß (GOLDSCHMIDT, SCHMIDT, *B.* **55**, 3215). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 208—209° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther, schwer in heißem Benzol, löslich in Chloroform. Die Lösung in Benzoesäureäthylester färbt sich beim Kochen bräunlich. Löst sich nicht in siedender Natronlauge.

2.7-Dibrom-9.10-dioxy-phenanthren, 2.7-Dibrom-phenanthrenhydrochinon $C_{14}H_8O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon mit Phenylhydrazinhydrochlorid in Alkohol, neben 2.7-Dibrom-9-oxy-10-benzolazo-phenanthren (SCHMIDT, BÜRKERT, *B.* **60**, 1359, 1360).

HO OH
Br· ·Br

Diacetat $C_{18}H_{12}O_4Br_2 = \begin{array}{l} C_6H_3Br—C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \\ C_6H_3Br—C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 2.7-Dibrom-9.10-dioxy-phenanthren mit Acetanhydrid (SCHMIDT, BÜRKERT, *B.* **60**, 1360). — F: 242° bis 244°.

2.7-Dinitro-9.10-diacetoxy-phenanthren $C_{18}H_{12}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,45) auf 9.10-Diacetoxy-phenanthren in Eisessig + Acetanhydrid bei —5° (SCHMIDT, SCHAIRER, *B.* **56**, 1334). — Gelbes krystallines Pulver (aus Eisessig). F: ca. 280° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure ein chlorhaltiges schwarzes Pulver. Geht bei mehrstündigem Kochen mit verd. Salpetersäure und Eisessig in 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon über.

$CH_3\cdot CO\cdot O$ $O\cdot CO\cdot CH_3$
$O_2N\cdot$ $\cdot NO_2$

2. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_2$.

1. ***3.10-Dioxy-2-methyl-anthracen, 2-Oxy-3-methyl-anthranol-(9)*** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel I, ist desmotrop mit 2-Oxy-3-methyl-anthron-(9), Syst. Nr. 753.

3.10-Diacetoxy-2-methyl-anthracen $C_{19}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_{14}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-3-methyl-anthron-(9) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BISTRZYCKI, ZEN-RUFFINEN, *Helv.* **3**, 377). — Mikroskopische Blättchen (aus Eisessig). F: 171—172°. Leicht löslich in heißem Chloroform, ziemlich leicht in heißem Benzol und Eisessig, mäßig in Methanol, sehr schwer in Äther. Die Lösung in Eisessig fluoresciert schwach bläulich — Liefert bei kurzem Kochen mit Chromessigsäure 3-Acetoxy-2-methyl-anthrachinon.

I. [Strukturformel: CH₃, OH, OH] II. [Strukturformel: OH, CH, CH, CH₂, CH, CH, OH] III. [Strukturformel: CO, CH, CH, CH, CH₂, CO, CH, CH, CH]

2. ***9.10-Dioxy-1.4-methylen-1.4-dihydro-anthracen*** bzw. ***9.10-Dioxo-1.4-methylen-1.4.9.10.11.12-hexahydro-anthracen, 1.4-Methylen-1.4.11.12-tetrahydro-anthrachinon*** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel II bzw. III, α-Naphthochinon-cyclopentadien. Diese Konstitution kommt dem H 7, 726 beschriebenen Cyclopentadien-α-naphthochinon $C_{15}H_{12}O_2$ von ALBRECHT, *A.* **348** [1906], 46 zu (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2350). — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid Cyclopentadien, Naphthohydrochinon-(1.4)-diacetat und 1.4-Methylen-1.4-dihydro-anthrachinon (Syst. Nr. 681). Bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol entsteht 1.4-Methylen-1.2.3.4.11.12-hexahydro-anthrachinon (S. 994).

3. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2$.

1. ***1.4-Dioxy-1.4-diphenyl-butin-(2), 1.4-Diphenyl-butin-(2)-diol-(1.4), Bis-[α-oxy-benzyl]-acetylen*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C \vdots C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. Höherschmelzende Form (E I 506). *B.* Beim Kochen von 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-butin-(2)-diol-(1.4) mit wäßr. Natronlauge (KLEINFELLER, ECKERT, *B.* **62**, 1599). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (KL., E.). — Liefert bei der Behandlung mit gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig 3-Brom-2.5-diphenyl-2.5-dihydro-furan, 1.2.4-Tribrom-1.4-diphenyl-buten-(2) und geringe Mengen flüssiges Diphenyldiacetylen-bis-hydrobromid (E II **5**, 590) (SALKIND, KRUGLOW, *B.* **59**, 1939; Ж. **58**, 1052). Bei der Einw. einer halbgesättigten Lösung von Bromwasserstoff in verd. Essigsäure erhält man bei gewöhnlicher Temperatur höherschmelzendes, bei 0° niedrigerschmelzendes Diphenyldiacetylen-bis-hydrobromid (E II **5**, 590) (S., KR.).

2. ***5.6-Dioxy-1-vinyl-9.10-dihydro-phenanthren*** $C_{16}H_{14}O_2$, Formel IV.

5.6-Dimethoxy-1-vinyl-9.10-dihydro-phenanthren $C_{18}H_{18}O_2 = CH_2{:}CH \cdot C_{14}H_9(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 5.6-Dimethoxy-1-[β-dimethylamino-äthyl]-9.10-dihydro-phenanthren-jodmethylat mit 30%iger Natronlauge (FALTIS, KRAUSZ, *M.* **42**, 380). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83,5—84° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Petroläther, sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton. Unlöslich in Säuren und Alkalilaugen.

3. ***9.10-Dioxy-1.4-äthylen-1.4-dihydro-anthracen*** bzw. ***9.10-Dioxo-1.4-äthylen-1.4.9.10.11.12-hexahydro-anthracen, 1.4-Äthylen-1.4.11.12-tetrahydro-anthrachinon*** $C_{16}H_{14}O_2$, Formel V bzw. VI, α-Naphthochinon-cyclohexadien. *B.* Beim Kochen von Naphthochinon-(1.4) mit Cyclohexadien-(1.3) (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2359). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135°.

IV. [Strukturformel: CH₂·CH₂, CH:CH₂, HO, OH] V. [Strukturformel: OH, CH, CH, CH₂, CH₂, CH, CH, OH] VI. [Strukturformel: CO, CH, CH, CH, CH₂, CH₂, CO, CH, CH, CH]

Diacetat $C_{20}H_{18}O_4 = C_{16}H_{12}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von α-Naphthochinon-cyclohexadien mit Acetanhydrid (DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2359). — Krystalle (aus Äthylacetat). F: 185°. — Wird in alkoh. Kalilauge durch Luft zu 1.4-Äthylen-1.4-dihydro-anthrachinon oxydiert.

4. ***9.10-Dioxy-1.4; 5.8-dimethylen-1.4.5.8-tetrahydro-anthracen*** bzw. ***9.10-Dioxo-1.4; 5.8-dimethylen-1.4.5.8.9.10.11.12-oktahydro-anthracen*** $C_{16}H_{14}O_2$, Formel I bzw. II. *B.* Durch Hydrolyse des Diacetats mit 10%iger alkoholischer

I. (OH; HC, CH, CH, CH; CH_2, CH_2; HC, CH, CH, CH; OH) II. (HC, CH, C, CO, CH, CH, CH; CH_2, CH_2; HC, CH, C, CO, CH, CH, CH)

Kalilauge (Diels, Alder, *B.* **62**, 2352, 2370). — Krystalle (aus verd. Alkohol und Essigester). Bräunt sich von 280° an; F: 298°. — Wird durch kalte Chromessigsäure zu 1.4;5.8-Dimethylen-1.4.5.8-tetrahydro-anthrachinon oxydiert. — Kaliumsalz. Blättchen (aus wäßrig-alkoholischer Kalilauge).

Diacetat $C_{20}H_{18}O_4 = C_{16}H_{12}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben geringeren Mengen Hydrochinon-diacetat und 1.4;5.8-Dimethylen-1.4.5.8-tetrahydro-anthrachinon beim Kochen von 5.8-Methylen-5.8-dihydro-naphthochinon-(1.4) (Cyclopentadienchinon; Syst. Nr. 673) mit Acetanhydrid (Diels, Alder, *B.* **62**, 2352, 2369). — Krystalle (aus Essigester). F: 250°. In organischen Lösungsmitteln bei Siedetemperatur ziemlich schwer löslich.

4. 1.5-Bis-[4-oxy-phenyl]-pentadien-(1.3) $C_{17}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

3.5-Dichlor-1.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.3), Dianisylidenacetonketochlorid $C_{19}H_{18}O_2Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CH:CCl\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (E I 507; vgl. H 1038). F: 91—91,5° (Straus, Dützmann, *J. pr.* [2] **103**, 60). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit grünlich blauer Farbe (St., D.). Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: St., D. — Liefert in Benzol-Lösung bei längerem Erwärmen mit Natriummethylat-Lösung bei Wasserbadtemperatur im Autoklaven 4.4'-Dimethoxy-cinnamylidenacetophenon-dimethylacetal (St., Heyn, *A.* **445**, 109).

5. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{18}O_2$.

1. ***3.4-Dioxy-1.6-diphenyl-hexadien-(1.5), 1.6-Diphenyl-hexadien-(1.5)-diol-(3.4), α.α'-Distyryl-äthylenglykol, Hydrocinnamoin*** $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (H 1039). *B.* Zur Bildung durch Reduktion von Zimtaldehyd mit verkupfertem Zink nach Thiele (*B.* **32** [1899], 1296) vgl. Kuhn, Winterstein, *B.* **60**, 433; *Helv.* **11**, 104. In geringer Menge bei der Reduktion von Zimtaldehyd mit Vanadium(II)-sulfat in verd. Schwefelsäure in Kohlendioxyd-Atmosphäre (Conant, Cutter, *Am. Soc.* **48**, 1029) oder mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (K., W.. *Helv.* **11**, 104). Bei der Reduktion von Cinnamylidendiacetat mit verkupfertem oder vernickeltem Zink und 60%igem Alkohol oder mit Zink und 80%iger Essigsäure (Hill, Nason, *Am. Soc.* **46**, 2243). — F: 154° (Co., Cu.), 156° (unkorr.) (K., W., *B.* **60**, 434). — Liefert bei der Ozonspaltung in Eisessig nur Spuren von Mesoweinsäure (Kuhn, Rebel, *B.* **60**, [illegible]). Gibt bei der Einw. von Phosphortribromid in Äther bei 0—5° 3.6-Dibrom-1.6-diphenyl-hexadien-(1.4)(?) und ein unbeständiges gelbes Öl (Farmer, Mitarb., *Soc.* **1927**, 2955; Kuhn, Winterstein, *Helv.* **11**, 105, 129). Liefert bei der Einw. von Diphosphortetrajodid in Äther oder in Schwefelkohlenstoff oder, weniger gut, beim Kochen mit Titan(III)-chlorid in Alkohol oder mit Phosphortribromid in Chloroform 1.6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5) (K., W., *Helv.* **11**, 106). Beim Erwärmen mit Ameisensäure auf 40° entsteht 2.3.5.6-Tetrastyryl-1.4-dioxan(?) (K., W., *Helv.* **11**, 91, 105).

Hydrocinnamoin-diacetat $C_{22}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (H 1039). F: 124—125° (Kuhn, Rebel, *B.* **60**, 1571). — Liefert bei der Ozonspaltung in Eisessig Diacetylmesoweinsäure und Benzoesäure.

2. ***2.5-Dioxy-2.5-diphenyl-hexin-(3), 2.5-Diphenyl-hexin-(3)-diol-(2.5)*** $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C\vdots C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_5$. Höherschmelzende Form (E I 508). Liefert bei 6-stdg. Einw. von 2 Mol Bromwasserstoff in 20%iger Eisessig-Lösung ölige Bromierungsprodukte und geringe Mengen einer Verbindung $C_{18}H_{16}Br_2$ (s. u.) (Salkind, Utkina, Ж. **59**, 284; *C.* **1927** II, 1688).

Verbindung $C_{18}H_{16}Br_2$ [vielleicht 3.4-Dibrom-2.5-diphenyl-hexadien-(2.4) $C_6H_5\cdot C(CH_3):CBr\cdot CBr:C(CH_3)\cdot C_6H_5$?]. *B.* s. o. — Krystalle (aus Alkohol). F: 113° (Salkind, Utkina, Ж. **59**, 284; *C.* **1927** II, 1688). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform. — Beständig gegen Brom in Chloroform und gegen 25%ige Kaliumcarbonat-Lösung bei 70°.

3. ***1.6-Diphenyl-hexadiendiol*** $C_{18}H_{18}O_2$ ***mit unbekannter Lage der Doppelbindungen und der Oxygruppen.*** *B.* Aus 3.6-Dibrom-1.6-diphenyl-hexadien-(1.4)(?) (E II 5, 596) bei der Einw. von Blei(II)-acetat in wäßr. Aceton oder in geringer Menge bei der Einw. von Silberoxyd oder Silbercarbonat (KUHN, WINTERSTEIN, *Helv.* 11, 140). — Nadeln (aus Benzol). F: 158—159°. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Liefert mit Phosphortribromid 3.6-Dibrom-1.6-diphenyl-hexadien-(1.4)(?) zurück. Gibt mit Diphosphortetrajodid in Äther oder Schwefelkohlenstoff 1.6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5). Liefert mit Acetylchlorid in Pyridin eine Verbindung vom Schmelzpunkt 105°.

4. ***3.3'-Dioxy-3.3'-dimethyl-[hydrindeno-2'.1':1.2-hydrinden], 9.12-Dimethyl-diphensuccindandiol-(9.12)*** $C_{18}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei allmählichem Eintragen einer Lösung von Diphensuccindandion (Syst. Nr. 682) in heißem Benzol in äther. Methylmagnesiumjodid-Lösung (BRAND, SCHLÄGER, *B.* 56, 2542). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Ameisensäure und Eisessig 9.12-Dimethyl-diphensuccindadien-(9.11) (E II 5, 613).

[Formel: HO, CH3 / CH / CH / HO, CH3]

6. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{22}O_2$.

1. ***4.4'-Dioxy-5.6.7.8.5'.6'.7'.8'-oktahydro-dinaphthyl-(1.1'), 8.8'-Dioxy-ditetralyl-(5.5')*** $C_{20}H_{22}O_2$, Formel I (R = H).

8.8'-Diäthoxy-ditetralyl-(5.5') $C_{24}H_{30}O_2$, Formel I (R = C_2H_5). *B.* Beim Erhitzen von diazotiertem 8.8'-Diamino-ditetralyl-(5.5') in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (SCHROETER, *A.* 426, 53). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Eisessig). F: 173°.

2. ***1.1'-Dioxy-1.2.3.4.1'.2'.3'.4'-oktahydro-dinaphthyl-(1.1'), 1.1'-Dioxy-ditetralyl-(1.1'),*** Tetralinpinakon $C_{20}H_{22}O_2$, Formel II. *B.* Entsteht aus α-Tetralon, z. T. neben anderen Produkten, bei der Einw. von Magnesium in Gegenwart von Äthylbromid oder Bromessigester, bei der Einw. von Natrium in Alkohol oder feuchtem Äther und bei der Einw. von Natrium und Kohlendioxyd in Äther (SCHROETER, *B.* 58, 716). — F: 189—190°. — Geht beim Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig in Bis-[3.4-dihydro-naphthyl-(1)] (E II 5, 622) über.

[Formeln I. (H2C, CH2, H2C, CH2, O·R)2 — II. (OH, C, CH2, CH2, CH2)2 — III. HO, C2H5, CH, CH, HO, C2H5]

3. ***3.3'-Dioxy-3.3'-diäthyl-[hydrindeno-2'.1':1.2-hydrinden], 9.12-Diäthyl-diphensuccindandiol-(9.12)*** $C_{20}H_{22}O_2$, Formel III. *B.* Analog 9.12-Dimethyl-diphensuccindandiol-(9.12) (s. oben) (BRAND, SCHLÄGER, *B.* 56, 2543). — Krystalle (aus Ligroin). F: 102°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und kaltem Eisessig. — Liefert mit Eisessig und Ameisensäure bei 1-stdg. Kochen hauptsächlich 9.12-Diäthyliden-diphensuccindan (E II 5, 622), bei 10-stdg. Kochen hauptsächlich 9.12-Diäthyl-diphensuccindadien-(9.11) (E II 5, 622).

7. Dioxy-Verbindungen $C_{22}H_{26}O_2$.

1. ***3.3'-Dioxy-3.3'-dipropyl-[hydrindeno-2'.1':1.2-hydrinden], 9.12-Dipropyl-diphensuccindandiol-(9.12)*** $C_{22}H_{26}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog 9.12-Dimethyl-diphensuccindandiol-(9.12) (s. oben) (BRAND, SASAKI, *B.* 56, 2547). — Tafeln (aus Alkohol). F: 121—122°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Eisessig + Ameisensäure oder mit Alkohol und etwas konz. Salzsäure 9.12-Dipropyl-diphensuccindadien-(9.11) und 9.12-Dipropyliden-diphensuccindan (E II 5, 625).

[Formel: HO, CH2·C2H5 / CH / CH / HO, CH2·C2H5]

2. ***3.3'-Dioxy-3.3'-diisopropyl-[hydrindeno-2'.1':1.2-hydrinden], 9.12-Diisopropyl-diphensuccindandiol-(9.12)*** $C_{22}H_{26}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog 9.12-Dimethyl-diphensuccindandiol-(9.12) (s. oben) (BRAND, SASAKI, *B.* 56, 2549). — Krystallisiert aus Alkohol oder Methanol in Prismen mit 3 Mol Krystall-Lösungsmittel

[Formel: HO, CH(CH3)2 / CH / CH / HO, CH(CH3)2]

das an der Luft sehr leicht unter Bildung eines Pulvers vom Schmelzpunkt 132—133° abgegeben wird. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Eisessig + Ameisensäure oder mit Alkohol und etwas konz. Salzsäure 9.12-Diisopropyl-diphensuccindadien-(9.11) und 9.12-Diisopropyliden-diphensuccindan (E II 5, 625).

8. α.α'-Dicyclohexyl-α.α'-diphenyl-äthylenglykol, 1.2-Dicyclohexyl-1.2-diphenyl-äthandiol-(1.2) $C_{26}H_{34}O_2 = \frac{C_6H_5}{C_6H_{11}}{>}C(OH)\cdot C(OH){<}\frac{C_6H_5}{C_6H_{11}}$. *B.* Bei der Einw. von Benzil auf Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther (GAUERKE, MARVEL, *Am. Soc.* **50**, 1181). — Krystalle (aus Äther). F: 150—151° (korr.). [TREWENDT]

11. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. 5.6-Dioxy-1-vinyl-phenanthren $C_{16}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel.

CH:CH₂ HO OH

5.6-Dimethoxy-1-vinyl-phenanthren $C_{18}H_{16}O_2 = CH_2{:}CH\cdot C_{14}H_7(O\cdot CH_3)_2$ (H 1040). — Pikrat. Fällt in ziegelroten Nadeln aus, die allmählich in dunkelrote Krystalle übergehen (FALTIS, KRAUSZ, *M.* **42**, 383).

2. 1-[4.α-Dioxy-benzyl]-naphthalin, [4-Oxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol $C_{17}H_{14}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

1-[α-Oxy-anisyl]-naphthalin, [4-Methoxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol $C_{18}H_{16}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (E I 509). F: 88° (CONANT, SMALL, TAYLOR, *Am. Soc.* **47**, 1973). — Liefert bei der Reduktion mit Vanadium(II)-sulfat oder -chlorid und konz. Salzsäure in Eisessig bzw. Aceton 1.2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-1.2-di-α-naphthyl-äthan (C., SM., T.). Gibt mit Malonsäure beim Erhitzen auf 145° β-[4-Methoxy-phenyl]-β-[naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure (BAILLON, *A. ch.* [9] **15**, 71), beim Erhitzen auf 160—200° β-[4-Methoxy-phenyl]-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure (FOSSE, *A. ch.* [9] **13**, 107; B.).

3. Symm. Bis-[α-oxy-benzylen]-cyclobutan, Truxandiol, Dihydrotruxon $C_{18}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Ist H 9, 601 als Verbindung $C_{18}H_{16}O_2$ beschrieben; zur Konstitution vgl. STOBBE, ZSCHOCH, *B.* **60**, 461. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Dibromtruxon mit Zinkstaub in Eisessig (MANTHEY, *B.* **33** [1900], 3082; ST., Z., *B.* **60**, 470) oder von Truxon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (ST., Z.). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 132° (ST., Z., *B.* **60**, 470). — Liefert beim Sättigen mit Jodwasserstoff in Eisessig, Versetzen mit Zinkstaub und wenig Platinchlorid und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad Truxan (E II 5, 606) (ST., Z., *B.* **60**, 472). — Gibt entgegen älteren Angaben mit konz. Schwefelsäure keine Färbung (ST., Z., *B.* **60**, 460).

CH—CH CH(OH) CH(OH) CH—CH

4. 1.2.4.5-Tetramethyl-1.4-diphenyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(3.6) $C_{22}H_{24}O_2 = \frac{C_6H_5}{CH_3}{>}C{<}\frac{C(OH){:}C(CH_3)}{C(CH_3){:}C(OH)}{>}C{<}\frac{C_6H_5}{CH_3}$ ist desmotrop mit 1.2.4.5-Tetramethyl-1.4-diphenyl-cyclohexandion-(3.6), Syst. Nr. 681.

Diacetat $C_{26}H_{28}O_4 = (C_6H_5)_2C_6(CH_3)_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.2.4.5-Tetramethyl-1.4-diphenyl-cyclohexandion-(3.6) bzw. dem Gemisch seiner desmotropen Formen beim Erwärmen mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (SMITH, CRAWFORD, *Am. Soc.* **50**, 882). Beim Behandeln von Durochinon mit 4 Mol Phenylmagnesiumbromid oder von 1.2.4.5-Tetramethyl-1-phenyl-cyclohexen-(4)-dion-(3.6) mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid und Umsetzen der so erhaltenen Produkte mit Acetylchlorid (SM., CR.). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 245°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Chloroform, Bromoform und Tetrachlorkohlenstoff. — Wird durch 60%ige Schwefelsäure sowie durch Natriumäthylat-Lösung verseift.

12. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_2$.

1. *2.4-Dioxy-triphenylmethan, 4-Benzhydryl-resorcin* $C_{19}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$(C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_3(OH)_2$ [Formel: OH in 2- und 4-Stellung]

2.4-Dimethoxy-triphenylmethan $C_{21}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (E I 509). *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Resorcindimethyläther und Benzhydrol in Eisessig (Széki, *Acta chem. Szeged* **2**, Nr. 1, S. 6; *C.* **1926** I, 1983). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 2.4-Dimethoxy-triphenylchlormethan (Gomberg, Forrester, *Am. Soc.* **47**, 2390). — F: 124° (Sz.; G., F.).

2.4-Dimethoxy-triphenylchlormethan, 2.4-Dimethoxy-tritylchlorid $C_{21}H_{19}O_2Cl = (C_6H_5)_2CCl\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol in Petroläther (Gomberg, Forrester, *Am. Soc.* **47**, 2385). — Krystalle. F: 97°. — Addiert Chlorwasserstoff unter Rotfärbung; über Natronkalk im Vakuumexsiccator wird der Chlorwasserstoff wieder abgegeben. Liefert beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid je nach den Bedingungen 2.4-Dimethoxy-triphenylmethan oder 2.4-Dimethoxy-tetraphenylmethan.

2. *2.5-Dioxy-triphenylmethan, 2-Benzhydryl-hydrochinon* $C_{19}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$(C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_3(OH)_2$ [Formel: OH in 2- und 5-Stellung]

2.5-Dimethoxy-triphenylmethan $C_{21}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (H 1041). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Hydrochinon-dimethyläther und Benzhydrol in Eisessig (Széki, *Acta chem. Szeged* **2**, Nr. 1, S. 6; *C.* **1926** I, 1984). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105°.

2.5-Dimethoxy-triphenylchlormethan, 2.5-Dimethoxy-tritylchlorid $C_{21}H_{19}O_2Cl = (C_6H_5)_2CCl\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (H 1041). Konnte nach den Angaben von Kauffmann, Grombach, *B.* **38** [1905], 2704 nicht erhalten werden (Gomberg, Forrester, *Am. Soc.* **47**, 2383).

2.5-Dimethoxy-triphenylbrommethan, 2.5-Dimethoxy-tritylbromid $C_{21}H_{19}O_2Br = (C_6H_5)_2CBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von 2.5-Dimethoxy-triphenylcarbinol mit Acetylbromid in siedendem Benzol (Gomberg, Forrester, *Am. Soc.* **47**, 2383). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 113°. — Liefert beim Schütteln mit fein verteiltem Silber in Brombenzol unter Luftabschluß 2.5-Dimethoxy-triphenylmethyl (S. 1022).

3. *2.2'-Dioxy-triphenylmethan* $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$.

5.5'-Dichlor-2.2'-dimethoxy-triphenylmethan $C_{21}H_{18}O_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.5'-Dichlor-2.2'-dimethoxy-triphenylcarbinol beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig sowie beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension in warmem Alkohol (Brand, Pabst, *J. pr.* [2] **120**, 211, 212). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 144—145°. — Die Lösung in Eisessig + Schwefelsäure ist farblos.

[Formel: $O\cdot CH_3$, $O\cdot CH_3$; $C_6H_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_3$; Cl, Cl]

2.2'-Bis-methylmercapto-triphenylmethan $C_{21}H_{20}S_2 = C_6H_5\cdot CH(C_6H_4\cdot S\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von 2.2'-Bis-methylmercapto-triphenylcarbinol in absol. Alkohol unter Erwärmen (Brand, Stallmann, *J. pr.* [2] **107**, 367). — Krystalle (aus Alkohol). F: 100,5°. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und heißem Eisessig. — Die Lösung in Eisessig wird bei Zusatz von konz. Schwefelsäure schwach rot.

2.2'-Bis-äthylmercapto-triphenylmethan $C_{23}H_{24}S_2 = C_6H_5\cdot CH(C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 2.2'-Bis-äthylmercapto-triphenylcarbinol in siedendem Alkohol (Brand, Stein, *J. pr.* [2] **108**, 26). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98°.

2.2'-Bis-methylmercapto-triphenylchlormethan, 2.2'-Bis-methylmercapto-tritylchlorid $C_{21}H_{19}ClS_2 = C_6H_5\cdot CCl(C_6H_4\cdot S\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von 2.2'-Bis-methylmercapto-triphenylcarbinol in absol. Äther (Brand, Stallmann, *J. pr.* [2] **107**, 367). — Nadeln. F: 100—104° (Zers.). Löslich in Chloroform. — Zersetzt sich beim Aufbewahren auch im geschlossenen Rohr unter Rotfärbung. Die Lösungen werden durch Mineralsäuren zersetzt. Die Lösung in Chloroform gibt mit Eisen(III)-chlorid und mit Zinn(IV)-chlorid grünlichschwarze Additionsverbindungen, die sich an der Luft zersetzen.

5.5'-Dichlor-2.2'-bis-methylmercapto-triphenylmethan $C_{21}H_{18}Cl_2S_2$, Formel I auf S. 1010. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von 5.5'-Dichlor-2.2'-bis-methylmercapto-triphenylcarbinol in absol. Alkohol unter Erwärmen (Brand, Groebe, *J. pr.*

[2] **108**, 15). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120—121°. Leicht löslich in Äther und Benzol und in heißem Alkohol und Eisessig. — Löst sich in Eisessig-Schwefelsäure mit roter Farbe.

I. $(S\cdot CH_3)(Cl)C_6H_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_3(S\cdot CH_3)(Cl)$ II. $(S\cdot CH_3)(Cl)C_6H_3\cdot CCl(C_6H_5)\cdot C_6H_3(S\cdot CH_3)(Cl)$ III. $(C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot OH$

5.5′-Dichlor-2.2′-bis-methylmercapto-triphenylchlormethan $C_{21}H_{17}Cl_3S_2$, Formel II. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von 5.5′-Dichlor-2.2′-bis-methylmercapto-triphenylcarbinol in absol. Äther (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 16). — Krystalle. Sintert von 115° an unter Rotfärbung und ist bei 126° geschmolzen. — Zersetzt sich beim Aufbewahren, besonders schnell an feuchter Luft, unter Rotfärbung. — Die Lösung in Eisessig gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

4. ***3.4-Dioxy-triphenylmethan, 4-Benzhydryl-brenzcatechin*** $C_{19}H_{16}O_2$, Formel III.

4-Oxy-3-methoxy-triphenylmethan, 5-Benzhydryl-guajacol $C_{20}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Oxy-3-methoxy-triphenylcarbinol mit Zinkstaub und Eisessig (ANDERSON, *Am. Soc.* **51**, 1894). — Krystalle (aus Äther und Hexan). F: 108°. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Äther: A., *Am. Soc.* **51**, 1893.

$(C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot OH$

3.4-Dimethoxy-triphenylmethan, 4-Benzhydryl-veratrol $C_{21}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (H 1042; E I 510). *B.* Aus Veratrol und Benzhydrol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in Eisessig (SZÉKI, *Acta chem. Szeged* **2**, Heft 1, S. 6; *C.* **1926** I, 1984). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111°.

5. ***4.4′-Dioxy-triphenylmethan*** $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$ (H 1042; E I 510). Liefert beim Behandeln mit Wasserstoff in Gegenwart eines wismuthaltigen Nickelkatalysators unter Druck bei ca. 160° 4-Oxy-diphenylmethan und Phenol (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., D.R.P. 479352; *Frdl.* **16**, 2884); dagegen erhielten v. BRAUN, IRMISCH (*B.* **64** [1931], 2622) unter analogen Bedingungen ausschließlich 4.4′-Dioxy-dicyclohexylmethan. Gibt beim Erhitzen mit Hexamethylentetramin ein unschmelzbares Harz (BAEKELAND, BENDER, *J. ind. Eng. Chem.* **17**, 236; *C.* **1925** I, 2730).

4.4′-Dimethoxy-triphenylmethan $C_{21}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ (H 1042; E I 510). *B.* Beim Kochen von 4.4′-Dimethoxy-α-benzoyl-triphenylmethan mit alkoh. Kalilauge (TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **37**, 435). — F: 100—101°.

4.4′-Diacetoxy-triphenylmethan $C_{23}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 1042). F: 115° (R. MEYER, GERLOFF, *B.* **56**, 103).

4″-Nitro-4.4′-dioxy-triphenylmethan $C_{19}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-benzaldehyd mit 2 Mol Phenol in Eisessig + konz. Salzsäure (KING, LOWY, *Am. Soc.* **46**, 760). — Scheidet sich aus Toluol bei —5° als hellgelbe amorphe Masse ab, die bei Zimmertemperatur allmählich erweicht. Löst sich in Alkalilaugen mit orangeroter Farbe.

3.5.3′.5′-Tetrabrom-4″-nitro-4.4′-dioxy-triphenylmethan $C_{19}H_{11}O_4NBr_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4″-Nitro-4.4′-dioxy-triphenylmethan beim Behandeln mit Brom in Eisessig (KING, LOWY, *Am. Soc.* **46**, 760). — Gelbe Plättchen (aus Toluol). F: 215°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Toluol, unlöslich in Wasser. Löst sich in Natronlauge und Sodalösung mit orangeroter Farbe. — Liefert beim Durchleiten von Luft durch die Lösung sowie beim Erhitzen mit Chromessigsäure ein orangerotes Produkt, das sich in Alkalilaugen mit roter Farbe löst. — Das Calciumsalz und das Bariumsalz bilden orangerote amorphe Pulver.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_2Br_2\cdot OH]_2$

3.5.3′.5′-Tetrabrom-4″-nitro-4.4′-diacetoxy-triphenylmethan $C_{23}H_{15}O_6NBr_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5.3′.5′-Tetrabrom-4″-nitro-4.4′-dioxy-triphenylmethan beim Erwärmen mit Acetylchlorid (KING, LOWY, *Am. Soc.* **46**, 760). Aus nicht näher beschriebenem 4″-Nitro-4.4′-diacetoxy-triphenylmethan und Brom in Eisessig (K., L.). — Blaßgelbes amorphes Pulver (aus Alkohol). F: 168°. Löslich in Benzol, Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser.

2″.4″-Dinitro-4.4′-dioxy-triphenylmethan $C_{19}H_{14}O_6N_2 = (O_2N)_2{}^{2.4}C_6H_3\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-benzaldehyd mit 2 Mol Phenol in Eisessig und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (DOWNEY, LOWY, *Am. Soc.* **45**, 1062). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol).

F: 204°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Eisessig, löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Wasser. Löst sich in Alkalien mit roter, in Säuren mit blaßgelber Farbe. — Oxydiert sich an der Luft zu einem orangegelben Produkt. — Natriumsalz. Ziegelrote Blättchen. — Kaliumsalz. In Alkohol leichter löslich als das Natriumsalz. — Calciumsalz. In Alkohol schwerer löslich als das Natriumsalz.

3.3'-Dichlor-2''.4''-dinitro-4.4'-dioxy-triphenylmethan $C_{19}H_{12}O_6N_2Cl_2$, Formel I. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-benzaldehyd mit 2 Mol 2-Chlor-phenol in Eisessig + konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (Downey, Lowy, *Am. Soc.* **45**, 1063). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 190,5°. — Das Ammoniumsalz, das Natriumsalz, das Kaliumsalz und das Calciumsalz sind hellrot und löslich in Wasser.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-2''.4''-dinitro-4.4'-dioxy-triphenylmethan $C_{19}H_{10}O_6N_2Br_4$, Formel II. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge Brom auf 2''.4''-Dinitro-4.4'-dioxy-triphenylmethan in heißem Eisessig (Downey, Lowy, *Am. Soc.* **45**, 1063). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 234°.

I. $O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH[C_6H_3(Cl)\cdot OH]_2$ II. $O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH[C_6H_2(Br)_2\cdot OH]_2$ III. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_3(NO_2)\cdot OH]_2$

3.3'.4''-Trinitro-4.4'-dioxy-triphenylmethan $C_{19}H_{13}O_8N_3$, Formel III. *B.* Aus 1 Mol 4-Nitro-benzaldehyd und 2 Mol 2-Nitro-phenol in Eisessig + konz. Schwefelsäure (King, Lowy, *Am. Soc.* **46**, 761). — Orangefarbenes amorphes Pulver (aus verd. Alkohol). F: 177°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser. Löst sich in Alkalien und Alkalicarbonat-Lösungen mit roter Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure ein rotes Produkt.

4.4'-Bis-methylmercapto-triphenylmethan $C_{21}H_{20}S_2 = C_6H_5\cdot CH(C_6H_4\cdot S\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-methylmercapto-triphenylcarbinol durch Kochen mit Zinkstaub in Eisessig oder durch Erwärmen mit Alkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoff (Brand, Stallmann, *J. pr.* [2] **107**, 377). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63°.

4.4'-Bis-methylmercapto-triphenylchlormethan, 4.4'-Bis-methylmercapto-tritylchlorid $C_{21}H_{19}ClS_2 = C_6H_5\cdot CCl(C_6H_4\cdot S\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von 4.4'-Bis-methylmercapto-triphenylcarbinol in Äther (Brand, Stallmann, *J. pr.* [2] **107**, 377). — Krystalle. F: 122° (unter Blaufärbung). Löslich in Äther, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig; die Lösung in Eisessig ist blaugrün. — Wird an der Luft blaugrün. — $C_{21}H_{19}S_2Cl + HgCl_2$. Grüne Nadeln (aus Eisessig). Erweicht von 95° an unter Blaufärbung und schmilzt bei 122° (Br., St., *J. pr.* [2] **107**, 375). Löslich in heißem Eisessig und Alkohol mit blaugrüner Farbe. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{21}H_{19}S_2Cl + SnCl_4$. Grün schillernde Krystalle (aus Eisessig). F: 205—207° (Br., St., *J. pr.* [2] **107**, 376). Schwer löslich in heißem Eisessig, leicht in heißem Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt.

6. ***2.α-Dioxy-triphenylmethan, 2-Oxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 1043; E I 510). *B.* Bei der Einw. von Salicylsäureäthylester auf Phenylmagnesiumbromid in Äther auf dem Wasserbad (van Alphen, *R.* **46**, 800). — Krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Äther oder Petroläther ohne Lösungsmittel, aus Eisessig oder Benzol mit 1 Mol Lösungsmittel, das bei gelindem Erwärmen entweicht (Gomberg, Nishida, *Am. Soc.* **45**, 195). F: 143° (van A.). Die bei Zimmertemperatur farblosen Lösungen werden beim Erwärmen blaßrot bis braun; beim Abkühlen verschwindet die Farbe wieder; Wasser verhindert das Auftreten der Färbung (G., N.). — Wird beim Erhitzen auf 100° braun und geht bei 110° unter Abspaltung von Wasser in 9-Phenyl-xanthen über (Baeyer, *A.* **354** [1907], 167, 170; Gomberg, Nishida, *Am. Soc.* **45**, 192, 197). 9-Phenyl-xanthen entsteht auch beim Kochen mit Eisessig und beim Behandeln mit Eisessig und Acetanhydrid bei 110° (G., N.).

α-Oxy-2-methoxy-triphenylmethan, 2-Methoxy-triphenylcarbinol $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 1042; E I 510). F: 128—129° (Hatt, *Soc.* **1929**, 1627). Kp_{20-25}: 150—155° (Gomberg, Nishida, *Am. Soc.* **45**, 202). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit schwach roter Farbe (Brand, Pabst, *J. pr.* [2] **120**, 205). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig + konz. Salzsäure: Brand, *J. pr.* [2] **109**, 8. Entfärbung der Lösung in Eisessig-Salzsäure durch Alkohol (relative Basizität): Brand, *J. pr.* [2] **109**, 34.

α-Oxy-2-phenoxy-triphenylmethan, 2-Phenoxy-triphenylcarbinol $C_{25}H_{20}O_2$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$ (H 1043). Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung in Benzol erhält man 9.9-Diphenyl-xanthen (GOMBERG, NISHIDA, *Am. Soc.* **45**, 201).

α-Oxy-2-benzyloxy-triphenylmethan, 2-Benzyloxy-triphenylcarbinol $C_{26}H_{22}O_2$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-triphenylcarbinol mit überschüssigem Benzylchlorid und Natronlauge (GOMBERG, NISHIDA, *Am. Soc.* **45**, 200). — Krystalle (aus Benzol). F: 172°. Fast unlöslich in Petroläther und Alkohol, schwer in Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, löslich in heißem Benzol und heißem Eisessig.

α-Oxy-2-acetoxy-triphenylmethan, 2-Acetoxy-triphenylcarbinol $C_{21}H_{18}O_3$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-triphenylcarbinol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (GOMBERG, NISHIDA, *Am. Soc.* **45**, 202). — Krystalle (aus Benzol). F: 246°. Löslich in Äther. — Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther 2-Oxy-triphenylchlormethan.

Bis-[2-oxy-triphenylmethyl]-peroxyd $C_{38}H_{30}O_4$ = $[HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O-]_2$. *B.* Beim Schütteln von 2-Oxy-triphenylchlormethan mit fein verteiltem Silber in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Sauerstoff (GOMBERG, NISHIDA, *Am. Soc.* **45**, 199). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 131°. Fast unlöslich in Essigester, Äther, Aceton, Alkohol und Petroläther, schwer löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Schwefelkohlenstoff. Löst sich in heißen Alkalilaugen.

Bis-[2-methoxy-triphenylmethyl]-peroxyd $C_{40}H_{34}O_4$ = $[CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O-]_2$. *B.* Beim Schütteln von 2-Methoxy-triphenylmethyl in Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff (GOMBERG, NISHIDA, *Am. Soc.* **45**, 202). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform). F: 160—161° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Benzol, Brombenzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Bis-[2-benzyloxy-triphenylmethyl]-peroxyd $C_{52}H_{42}O_4$ = $[C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O-]_2$. *B.* Beim Schütteln von 2-Benzyloxy-triphenylchlormethan mit fein verteiltem Silber in Benzol in Gegenwart von Sauerstoff (GOMBERG, NISHIDA, *Am. Soc.* **45**, 201). — Krystalle. F: 153°. Schwer löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, fast unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Kochen der Lösung in Benzol teilweise unter Braunfärbung.

5-Chlor-2-methoxy-triphenylcarbinol $C_{20}H_{17}O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von Benzophenon mit 5-Chlor-2-methoxy-phenylmagnesiumbromid in absol. Äther unter Kühlung (BRAND, PABST, *J. pr.* [2] **120**, 209). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und heißem Alkohol. Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelbgrüner Farbe, in Eisessig-Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe (BR., P., *J. pr.* [2] **120**, 205). Entfärbung von Lösungen in Eisessig-Schwefelsäure und Eisessig-Überchlorsäure durch Alkohol (relative Basizität): BRAND, PABST, *J. pr.* [2] **120**, 203.

[Formel: $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)Cl$]

α-Oxy-2-methylmercapto-triphenylmethan, 2-Methylmercapto-triphenylcarbinol $C_{20}H_{18}OS$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Benzophenon mit 2-Methylmercapto-phenylmagnesiumbromid in Äther (BRAND, STALLMANN, *B.* **54**, 1583). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95,5—96° (BR., ST.). Leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol, schwer in kaltem Eisessig (BR., ST.). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit grüngelber Farbe (BR., PABST, *J. pr.* [2] **120**, 205). Die Lösungen in Alkohol und in Eisessig werden bei Zusatz von konz. Schwefelsäure oder Salzsäure intensiv gelblichgrün (BR., ST.). Absorptionsspektrum einer Lösung in Eisessig + konz. Salzsäure: BR., *J. pr.* [2] **109**, 8. Entfärbung von Lösungen in Eisessig-Salzsäure, Eisessig-Schwefelsäure und Eisessig-Überchlorsäure durch Alkohol (relative Basizität): BR., *J. pr.* [2] **109**, 34; BR., P., *J. pr.* [2] **120**, 203.

α-Oxy-2-äthylmercapto-triphenylmethan, 2-Äthylmercapto-triphenylcarbinol $C_{21}H_{20}OS$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Benzophenon mit 2-Äthylmercapto-phenylmagnesiumbromid (BRAND, STEIN, *J. pr.* [2] **108**, 24). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94°; unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (BR., ST.). Die Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure gelbgrün (BR., ST.). Absorptionsspektrum einer Lösung in Eisessig-Schwefelsäure: BR., *J. pr.* [2] **109**, 13. Entfärbung von Lösungen in Eisessig-Salzsäure, Eisessig-Schwefelsäure und Eisessig-Überchlorsäure durch Alkohol (relative Basizität): BR., *J. pr.* [2] **109**, 35.

5-Chlor-α-oxy-2-methylmercapto-triphenylmethan, 5-Chlor-2-methylmercapto-triphenylcarbinol $C_{20}H_{17}OClS$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3Cl\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Benzophenon mit 5-Chlor-2-methylmercapto-phenylmagnesiumbromid in Äther, zuletzt

auf dem Wasserbad (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 12). — Tafeln (aus Alkohol). F: 111° bis 112°; leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol (BR., GR.). Etwas flüchtig mit Wasserdampf (BR., GR.). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit schwach grüner Farbe (BR., PABST, *J. pr.* [2] **120**, 205). Die Lösungen in Eisessig geben bei Zusatz von konz. Salzsäure eine schwache, mit konz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure eine stärkere, auf Zusatz von Wasser verschwindende gelbgrüne Färbung (BR., GR., *J. pr.* [2] **108**, 2). Lichtabsorption von Lösungen in Eisessig-Schwefelsäure und in Eisessig-Überchlorsäure: BR., *J. pr.* [2] **109**, 11. Entfärbung von Lösungen in Eisessig-Salzsäure, Eisessig-Schwefelsäure und Eisessig-Überchlorsäure durch Alkohol (relative Basizität): BR., *J. pr.* [2] **109**, 35; BR., P., *J. pr.* [2] **120**, 203.

7. ***3.α-Dioxy-triphenylmethan, 3-Oxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α-Oxy-3-methoxy-triphenylmethan, 3-Methoxy-triphenylcarbinol $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 1044; E I 510). Prismen. F: 90,5° (BOYD, SMITH, *Soc.* **1926**, 2329). — Liefert beim Behandeln mit Phosphortrichlorid in der Kälte 3-Methoxy-triphenylmethylphosphonsäure-dichlorid (Syst. Nr. 2294) (B., SM.; vgl. HATT, *Soc.* **1933**, 776).

8. ***4.α-Dioxy-triphenylmethan, 4-Oxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 1044; E I 511). 4-Oxy-triphenylcarbinol existiert nur in einer Form; die H 1044; E I 511 beschriebene höherschmelzende (benzoide) Form ist wahres 4-Oxy-triphenylcarbinol; die früher als niedrigerschmelzende (chinoide) Form angesehenen gelb bis orange gefärbten Präparate sind durch Absorptionsmessungen als Gemische bzw. wechselnd zusammengesetzte Molekülverbindungen aus 4-Oxy-triphenylcarbinol und Fuchson erkannt worden (RAMART-LUCAS, MARTYNOFF, *Bl.* [5] **8** [1941], 882).

B. Beim Schütteln der Kaliumverbindung des Triphenylcarbinols mit Triphenylchlormethan in Benzol im Rohr und Kochen des Reaktionsprodukts mit Aceton und verd. Natronlauge (BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1969). Beim Erwärmen von Phenylmagnesiumbromid mit 4-Oxybenzoesäureäthylester in Äther auf dem Wasserbad (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 800). Aus 4-Bromtriphenylcarbinol beim Behandeln mit Silbersulfat in Nitrobenzol und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge (GOMBERG, BL., *Am. Soc.* **45**, 1777). — F: 159—160° (ANDERSON, GOMBERG, *Am. Soc.* **50**, 205). Löst sich in Alkohol mit blaßgelber, allmählich an Intensität zunehmender Farbe (ORNDORFF, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 1548). Absorptionsspektrum der frisch dargestellten und der 10 Tage alten Lösung in absol. Alkohol: O., Mitarb. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Äther: A., G.; A., *Am. Soc.* **51**, 1895.

Ein bei 132° schmelzendes orangefarbenes Präparat lieferte bei der Hydrierung in Cyclohexan in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Produkte: bei 220° unter 80—100 Atm. Anfangsdruck entstanden Phenol, Diphenylmethan und 4-Oxy-triphenylmethan; bei 280° bildeten sich Cyclohexanol, Dicyclohexylmethan und ein bei 320—330° siedendes Öl, das bei weiterer Hydrierung bei 280° in Tricyclohexylmethan überging; hydrierte man bei 320°, so erhielt man Cyclohexan, viel Dicyclohexylmethan, wenig Tricyclohexylmethan und gasförmige Produkte (IPATJEW, DOLGOW, *C. r.* **185**, 1484; *Bl.* [4] **43**, 245; Ж. **60**, 509).

α-Oxy-4-methoxy-triphenylmethan, 4-Methoxy-triphenylcarbinol $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 1044; E I 511). *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 4-Oxy-triphenylcarbinol in Natronlauge (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 217). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 82° (G., BU.), 84° (BOYD, SMITH, *Soc.* **1926**, 2329). Kp_{16}: 247° (BOYD, SMITH). Die Lösung in Eisessig + Schwefelsäure ist orange (BRAND, *J. pr.* [2] **109**, 2; SKRAUP, FREUNDLICH, *B.* **55**, 1079). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig + konz. Salzsäure: BR., *J. pr.* [2] **109**, 15. Farbumschlag in Eisessig bei Gegenwart verschiedener Puffer: CONANT, HALL, *Am. Soc.* **49**, 3065. Entfärbung der Lösungen in Eisessig-Salzsäure, Eisessig-Schwefelsäure und Eisessig-Überchlorsäure durch Alkohol: SK., F., *B.* **55**, 1079; BR., *J. pr.* [2] **109**, 36. Farbintensität von Lösungen in Eisessig-Schwefelsäure bei verschiedenem Wassergehalt: ZIEGLER, BOYE, *A.* **458**, 239. Relative Basizität: SK., F.; BR.; Z., B. — Liefert bei der Einw. von Phosphortrichlorid 4-Methoxy-triphenylmethylphosphonsäure-dichlorid (Syst. Nr. 2294) (BOYD, SMITH, *Soc.* **1926**, 2329; vgl. HATT, *Soc.* **1933**, 776).

α-Oxy-4-benzyloxy-triphenylmethan, 4-Benzyloxy-triphenylcarbinol $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-triphenylcarbinol mit Benzylchlorid und Natronlauge auf 50° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 211). — Krystalle (aus Benzol). F: 94°.

4-Benzyloxy-triphenylcarbinol-äthyläther $C_{28}H_{26}O_2 = (C_6H_5)_2C(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 4-Benzyloxy-triphenylchlormethan (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 212). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°.

4.4'-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-diphenyläther $C_{38}H_{30}O_3 = [(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4]_2O$. *B.* Bei der Einw. von Wasser oder wäßr. Ammoniak auf 4.4'-Bis-[α-chlor-benzhydryl]-diphenyläther oder 4.4'-Bis-[α-brom-benzhydryl]-diphenyläther in Alkohol oder Aceton (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **117**, 356). — Krystalle mit $2H_2O$. Sintert bei 57—60° und zersetzt sich bei 90—95°. Gibt beim Trocknen bei 110° 3 Mol Wasser ab. Löslich in Ligroin und Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

4.4'-Bis-[α-methoxy-benzhydryl]-diphenyläther $C_{40}H_{34}O_3 = [(C_6H_5)_2C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4]_2O$. *B.* Beim Behandeln von 4.4'-Bis-[α-chlor-benzhydryl]-diphenyläther oder von 4.4'-Bis-[α-brom-benzhydryl]-diphenyläther mit wäßr. Methanol oder mit wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak (DILTHEY, Mitarb., *J. pr.* [2] **117**, 356). — Nadeln (aus Methanol). F: 138—139°.

Bis-[4-methoxy-triphenylmethyl]-peroxyd $C_{40}H_{34}O_4 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf eine Lösung von 4-Methoxy-triphenylmethyl in Äther oder Aceton (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 218). — Krystalle (aus Benzol + Äther). F: 157°; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Äther und Petroläther (G., B.). Ebullioskopisches Verhalten in Trichloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, S. 15; *C.* **1928** I, 166.

Bis-[4-benzyloxy-triphenylmethyl]-peroxyd $C_{52}H_{42}O_4 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf eine Lösung von 4-Benzyloxy-triphenylmethyl in Benzol (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 213). — Krystalle (aus Benzol + Äther). F: 171°.

4-Methoxy-triphenylmethylperchlorat $C_{20}H_{17}O_5Cl = [(C_6H_5)_2C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)]ClO_4$. Zur Konstitution vgl. die S. 693 zitierte Literatur. — Orangegelbe, grünlich glänzende Nadeln. F: 192° (DILTHEY, ALFUSZ, *B.* **62**, 2078). Konzentrierte Lösungen in Aceton sind braun, verdünntere sind farblos; die farbigen konzentrierten Lösungen in Aceton und Chloroform werden bei Kühlung mit flüssiger Luft vollkommen farblos (WALDEN, zitiert bei LIFSCHITZ, GIRBES, *B.* **61**, 1465 Anm 11). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: L., G., *B.* **61**, 1470; in Nitrobenzol: DILTHEY, ALFUSZ, NEUHAUS, *B.* **62**, 2740. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Aceton bei 20°: WALDEN, WERNER, *Ph. Ch.* **124**, 411. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol und Aceton bei 25°: L., G., *B.* **61**, 1477. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumferrocyanid in Chloroform [4-Methoxy-triphenylmethyl]-ferrocyanid (Syst. Nr. 1093) (L., G., *B.* **61**, 1490).

3-Nitro-4-oxy-triphenylcarbinol $C_{19}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt konz. Schwefelsäure auf 4-Oxy-triphenylessigsäure bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung einwirken und versetzt das Reaktionsgemisch mit Kaliumnitrat (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 12). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: 97—98°. Leicht löslich in kaltem Aceton sowie in heißem Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer in siedendem Ligroin, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Brom in Eisessig 5-Brom-3-nitro-4-oxy-triphenylcarbinol. — Löst sich in Sodalösung mit grünlich orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe. — Natriumsalz. Orangegelbe Prismen.

$(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$ [Formel: NO_2 / $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot$ ⟨Benzolring⟩ $\cdot OH$]

3-Nitro-4-methoxy-triphenylcarbinol $C_{20}H_{17}O_4N = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-triphenylessigsäure beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Versetzen des Reaktionsgemisches mit Kaliumnitrat (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 17). — Krystalle (aus Äther oder Chloroform + Petroläther). F: 117—119°. Leicht löslich in kaltem Chloroform sowie in siedendem Benzol, Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in Ligroin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlich orangebraun.

3-Nitro-4-acetoxy-triphenylcarbinol $C_{21}H_{17}O_5N = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 3-Nitro-4-oxy-triphenylcarbinols beim Erwärmen mit Acetanhydrid (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 14). — Prismen (aus Essigsäure). F: 126,5—127,5°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Benzol, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

5-Chlor-3-nitro-4-oxy-triphenylcarbinol $C_{19}H_{14}O_4NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-4-oxy-triphenylessigsäure beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Kaliumnitrat (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 26). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 114—116° (unter Bräunung). Leicht löslich in kaltem Aceton sowie in heißem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin, unlöslich in Petroläther. — Beim Erhitzen auf 170—215° erhält man 5-Chlor-3-nitro-fuchson. — Die Lösung in

[Formel: NO_2 / $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot$ ⟨Benzolring⟩ $\cdot OH$ / Cl]

konz. Schwefelsäure ist grünlichorange, die Lösung in verd. Kalilauge orangegelb. — Kaliumsalz. Orangefarbene Nadeln.

5-Chlor-3-nitro-4-acetoxy-triphenylcarbinol $C_{21}H_{16}O_5NCl = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf 5-Chlor-3-nitro-4-oxy-triphenylcarbinol in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 28). — Tafeln (aus Essigsäure). F: 109,5—112°.

5-Brom-3-nitro-4-oxy-triphenylcarbinol $C_{19}H_{14}O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-4-oxy-triphenylcarbinol mit Brom in Eisessig (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 23). — Gelbliche Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 122—123°. Leicht löslich in siedendem Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Petroläther. — Beim Erwärmen auf 180° bis 220° entsteht 5-Brom-3-nitro-fuchson. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichorangebrauner Farbe. — Kaliumsalz. Orangefarbene Tafeln.

NO_2
$(C_6H_5)_2C(OH)\cdot\langle\quad\rangle\cdot OH$
Br

α-Oxy-4-methylmercapto-triphenylmethan, 4-Methylmercapto-triphenylcarbinol $C_{20}H_{18}OS = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methylmercapto-triphenylessigsäure beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (BISTRZYCKI, KUBA, *Helv.* **4**, 972). In geringer Menge bei der Umsetzung von Benzophenon mit 4-Methylmercapto-phenylmagnesiumbromid (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] **107**, 373). Durch Einw. von Benzophenonchlorid und Aluminiumchlorid auf Thioanisol in Schwefelkohlenstoff und Behandlung des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (BR., VOGT, *J. pr.* [2] **107**, 387). — Krystalle (aus verd. Essigsäure oder Methanol). F: 67° (BR., ST.; BR., V.), 68° (BI., K.). Leicht löslich in Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und siedendem Ligroin (BI., K.) sowie in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und heißem Alkohol (BR., V.). Lösungen in konz. Schwefelsäure, in Eisessig + rauchender Salzsäure sowie in heißem Eisessig sind bräunlich-rotviolett (BI., K.); die Lösung in Eisessig + konz. Schwefelsäure ist rotviolett (BR., ST., *B.* **54**, 1580; BR., *J. pr.* [2] **109**, 2). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig + konz. Salzsäure: BR., *J. pr.* [2] **109**, 15. Entfärbung der Lösung in Eisessig + Salzsäure durch Alkohol (relative Basizität): BR., *J. pr.* [2] **109**, 36.

α-Oxy-4-methylsulfon-triphenylmethan, 4-Methylsulfon-triphenylcarbinol $C_{20}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Methylsulfon-triphenylessigsäure mit konz. Schwefelsäure anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 40° bis 50° (BISTRZYCKI, KUBA, *Helv.* **4**, 976). — Existiert in einer instabilen Form vom Schmelzpunkt 132° (Prismen aus Alkohol oder Methanol) und einer stabilen Form vom Schmelzpunkt 178—179° (Krystalle aus wäßr. Aceton oder Blättchen aus Benzol). Die instabile Form konnte bei späteren Darstellungsversuchen nicht mehr erhalten werden; sie geht bei mehrmonatigem Aufbewahren in die stabile über; beim Umkrystallisieren der stabilen Form aus wäßr. Aceton wurde anfangs die niedrigerschmelzende Form erhalten, während bei späteren Versuchen keine Veränderung des Schmelzpunkts mehr eintrat. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Ist ziemlich beständig gegen Zinkstaub und Eisessig oder Zinkstaub und alkoh. Alkalilauge.

4-Methoxy-α-rhodan-triphenylmethan, 4-Methoxy-triphenylmethylrhodanid $C_{21}H_{17}ONS = (C_6H_5)_2C(S\cdot CN)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 4-Methoxy-triphenylmethylperchlorat in Chloroform mit Kaliumrhodanid (LIFSCHITZ, GIBBES, *B.* **61**, 1488). — Krystalle (aus 95%iger Essigsäure). F: 72°. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform und Alkohol: L., G., *B.* **61**, 1469, 1470. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 25°: L., G., *B.* **61**, 1475. [BAUMANN]

2. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{18}O_2$.

1. ***3.4-Dioxy-3.4-dimethyl-1.6-diphenyl-hexadiin-(1.5), 3.4-Dimethyl-1.6-diphenyl-hexadiin-(1.5)-diol-(3.4)*** $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot C:C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C:C\cdot C_6H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form, α-Form. *B.* Neben geringen Mengen der höherschmelzenden Form durch Einw. von 1 Mol Diacetyl auf 2 Mol Phenylacetylenmagnesiumbromid in kaltem Äther; Trennung von der höherschmelzenden Form erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Chloroform + Petroläther (WILSON, HYSLOP, *Soc.* **123**, 2616). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117—117,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in kaltem Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, die bei Verdünnung in Grüngelb übergeht.

b) Höherschmelzende Form, β-Form. *B.* s. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 125—126° (Wilson, Hyslop, *Soc.* **123**, 2616). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe, die bei Verdünnung in Grüngelb übergeht.

3.4-Diacetoxy-3.4-dimethyl-1.6-diphenyl-hexadiin-(1.5) $C_{24}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot C(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C\vdots C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von niedrigerschmelzendem 3.4-Dimethyl-1.6-diphenyl-hexadiin-(1.5)-diol-(3.4) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Wilson, Hyslop, *Soc.* **123**, 2617). — Prismen (aus Chloroform). F: 153—154°.

2. ***1-Oxy-1.2-diphenyl-1-[4-oxy-phenyl]-äthan, Phenyl-[4-oxy-phenyl]-benzyl-carbinol*** $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-benzyl-carbinol $C_{21}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf 4-Methoxy-benzophenon in Äther (Ley, Kirchner, *Z. anorg. Ch.* **173**, 408). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110,5°. — Spaltet von 150° an Wasser ab und liefert beim Erhitzen auf 220—240° 4-Methoxy-α-phenyl-stilben.

Phenyl-[4-äthoxy-phenyl]-benzyl-carbinol $C_{22}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Ley, Kirchner, *Z. anorg. Ch.* **173**, 408). — F: 85—86°. — Liefert beim Kochen mit konz. Ameisensäure niedrigerschmelzendes 4-Äthoxy-α-phenyl-stilben.

Phenyl-[4-propyloxy-phenyl]-benzyl-carbinol $C_{23}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Ley, Kirchner, *Z. anorg. Ch.* **173**, 409). — F: 84—85°. — Liefert beim Kochen mit konz. Ameisensäure 4-Propyloxy-α-phenyl-stilben.

Phenyl-[4-butyloxy-phenyl]-benzyl-carbinol $C_{24}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Ley, Kirchner, *Z. anorg. Ch.* **173**, 409). — F: 82—83°. — Liefert beim Kochen mit konz. Ameisensäure 4-Butyloxy-α-phenyl-stilben.

3. ***2-Oxy-1.1-diphenyl-2-[4-oxy-phenyl]-äthan, [4-Oxy-phenyl]-benzhydryl-carbinol, β.β-Diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthylalkohol*** $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

[4-Methoxy-phenyl]-benzhydryl-carbinol, β.β-Diphenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_{21}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylacetaldehyd und 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid (Lagrave, *A. ch.* [10] **8**, 417). — Krystalle (aus Essigester). F: 160°. — Beim Erhitzen mit Chromsäure in Eisessig entsteht [4-Methoxy-phenyl]-benzhydryl-keton. Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid, zuletzt auf dem Wasserbad, α.α'-Diphenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-äthylen.

4. ***1.2-Dioxy-1.1.2-triphenyl-äthan, Triphenyl-äthylenglykol*** $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (H 1046; E I 513). *B.* Bei allmählicher Einw. von dl-Mandelsäure (Peters, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 451, 454) oder von Carbomethoxy-dl-mandelsäure-chlorid (McKenzie, Lesslie, *B.* **61**, 159) auf überschüssiges Phenylmagnesiumbromid. Aus Triphenyläthylenoxyd beim Erhitzen mit 50%iger Oxalsäure-Lösung auf dem Wasserbad oder, neben Phenyl-benzhydryl-keton, bei der Einw. von 50%iger Schwefelsäure oder von Zinkchlorid (Lagrave, *A. ch.* [10] **8**, 416). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 167° (La.), 167—167,5° (McK., L.). — Geht beim Erhitzen auf 180° in Phenyl-benzhydryl-keton über; dieses entsteht auch, neben Triphenylacetaldehyd, beim Erhitzen mit 50%iger Oxalsäure-Lösung und beim Erhitzen auf ca. 170° in Gegenwart von Zinkchlorid (La.). — Zeigt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure die für Phenyl-benzhydryl-keton charakteristische Grünfärbung (McK., L.).

5. ***2'.4'-Dioxy-2-methyl-triphenylmethan*** $C_{20}H_{18}O_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

2'.4'-Dimethoxy-2-methyl-triphenylmethan $C_{22}H_{22}O_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Resorcindimethyläther und 2-Methyl-benzhydrol in Gegenwart von Chlorwasserstoff in Eisessig (Széki, *Acta chem. Szeged* **2**, Heft 1, S. 7; *C.* **1926** I, 1984). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton.

6. ***3'.4'-Dioxy-2-methyl-triphenylmethan*** $C_{20}H_{18}O_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

3'.4'-Dimethoxy-2-methyl-triphenylmethan $C_{22}H_{22}O_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Veratrol und 2-Methyl-benzhydrol in Gegenwart von Chlorwasserstoff

in Eisessig (SZÉKI, *Acta chem. Szeged* 2, Heft 1, S. 7; *C.* 1926 I, 1984). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84°.

7. ***2-Oxymethyl-triphenylcarbinol*** $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ (H 1046). Zur Bildung durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Phthalid vgl. SEIDEL, *B.* 61, 2271.

8. ***4.α-Dioxy-3-methyl-triphenylmethan, 4-Oxy-3-methyl-triphenylcarbinol*** $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ (H 1047; E I 514). Existiert nur in einer Form; die niedrigerschmelzende chinoide Form (H 1047; E I 515) ist wahrscheinlich ein Gemisch mit 3-Methyl-fuchson (vgl. RAMART-LUCAS, MARTYNOFF, *Bl.* [5] 8 [1941], 882). — F: 151° (ANDERSON, GOMBERG, *Am. Soc.* 50, 206). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Äther: A., G.; A., *Am. Soc.* 51, 1890, 1895. — Geschwindigkeit der Wasserabgabe bei 75°: A., G.

E I 514, Z. 1 v. u. nach „Feuchtigkeit" füge zu „und nachfolgender Destillation mit Wasserdampf und Behandlung mit Natronlauge".

5-Chlor-4-oxy-3-methyl-triphenylcarbinol $C_{20}H_{17}O_2Cl$, s. nebenstehende Formel (E I 515). Existiert nur in einer Form; die niedrigerschmelzende chinoide Form (E I 515) ist ein Gemisch mit dem entsprechenden Fuchsonderivat (vgl. RAMART-LUCAS, MARTYNOFF, *Bl.* [5] 8 [1941], 882). — *B.* Beim Leiten von Kohlendioxyd in eine Lösung von 5-Chlor-3-methyl-fuchson in 1n-Kalilauge (ANDERSON, *Am. Soc.* 51, 1893). — Krystalle. F: 145—146°. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Äther: A., *Am. Soc.* 51, 1890, 1895.

[Formel: $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_2(CH_3)(Cl)\cdot OH$ — CH₃, OH, Cl]

5-Brom-4-oxy-3-methyl-triphenylcarbinol $C_{20}H_{17}O_2Br$, s. nebenstehende Formel (E I 515). Existiert nur in einer Form; die niedrigerschmelzende chinoide Form (E I 515) ist ein Gemisch mit dem entsprechenden Fuchsonderivat (vgl. RAMART-LUCAS, MARTYNOFF, *Bl.* [5] 8 [1941], 882). — *B.* Beim Leiten von Kohlendioxyd in eine Lösung von 5-Brom-4-oxy-3-methyl-fuchson in Kalilauge (ANDERSON, *Am. Soc.* 51, 1894). — Krystalle (aus Äther und Petroläther). F: 144—145°. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Äther: A.

5-Nitro-4-oxy-3-methyl-triphenylcarbinol $C_{20}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt auf 4-Oxy-3-methyl-triphenylessigsäure 93%ige Schwefelsäure bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung einwirken und versetzt das Reaktionsgemisch mit Kaliumnitrat (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 30). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 93—94°. In der Kälte leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton und Benzol und in warmem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Ligroin, unlöslich in Petroläther. Löst sich in warmer verdünnter Kalilauge und scheidet sich aus dieser Lösung nach einiger Zeit als Kaliumsalz wieder aus. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb. — Bei mehrstündigem Erhitzen auf 180—195° erhält man 5-Nitro-3-methyl-fuchson. — Kaliumsalz. Orangefarbene Nadeln.

5-Nitro-4-acetoxy-3-methyl-triphenylcarbinol $C_{22}H_{19}O_5N = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf 5-Nitro-4-oxy-3-methyl-triphenylcarbinol in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 31). — Prismen (aus Eisessig). F: 146°. Leicht löslich in kaltem Aceton und in warmem Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

9. ***4'.α-Dioxy-4-methyl-triphenylmethan, 4'-Oxy-4-methyl-triphenylcarbinol*** $C_{20}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Aufbewahren von Phenyl-p-tolyl-dichlormethan und Phenol unter Feuchtigkeitsausschluß bei Zimmertemperatur oder bei der Umsetzung von 4-Oxy-benzophenon mit p-Tolylmagnesiumbromid (HAHN, *Am. Soc.* 43, 177). — Nicht rein erhalten. Amorphes gelbes oder orangerotes Pulver. Schmilzt gegen 77—83°. Sehr leicht löslich außer in Petroläther.

10. ***1.4-Bis-[α-oxy-benzyl]-benzol*** $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (H 1047). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Benzaldehyd auf die Magnesiumverbindung aus 1.4-Dijod-benzol (BRUHAT, THOMAS, *C. r.* 183, 298). — F: 171,5°.

11. ***2'.5'-Dioxy-4.4''-dimethyl-terphenyl, 2.5-Di-p-tolyl-hydrochinon*** $C_{20}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von Chinon mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 0° und Zersetzung des Reaktionsgemisches durch Eingießen in Eis und Salzsäure (PUMMERER, PRELL, *B.* 55, 3110, 3113; PU., D.R.P. 459739; *C.* 1928 I, 2991; *Frdl.* 16, 418). — Prismen (aus Methanol), Tafeln (aus Benzol). F: 189° (unkorr.). Sehr leicht löslich in heißem Essigester, leicht in Äther, Alkohol, Eisessig und heißem Benzol,

sehr schwer in heißem Ligroin. — Beim Leiten von Luft in die Lösung in verd. Natronlauge entsteht 2.5-Di-p-tolyl-benzochinon-(1.4).

Diacetat $C_{24}H_{22}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.5-Di-p-tolyl-hydrochinon mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (PUMMERER, PRELL, *B.* **55**, 3110). — Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 204° (unkorr.). Sehr leicht löslich in heißem Benzol, leicht in heißem Ligroin und Alkohol, schwer in Äther und in heißem Methanol.

12. ***1.12-Dioxy-1.2.3.10.11.12-hexahydro-perylen (?)*** $C_{20}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrierung von Perylenchinon-(1.12) in Eisessig bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle unter 230 mm Überdruck bei Zimmertemperatur (ZINKE, SCHNIDERSCHITSCH, *M.* **51**, 283). — Graue Nadeln (aus Toluol oder verd. Alkohol). Färbt sich oberhalb 220° unter Zersetzung dunkel und schmilzt bei ca. 260°. Löslich in Äther, Aceton, Alkohol, Eisessig, Benzol und Toluol sowie in heißer verdünnter Natronlauge. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die bei schwachem Erhitzen in Blutrot, bei stärkerem Erhitzen in Olivbraun übergeht; bei weiterem Erhitzen wird die Lösung schmutzig blau und zuletzt schmutzig violett.

Diacetat $C_{24}H_{22}O_4 = C_{20}H_{16}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 1.12-Dioxy-hexahydroperylen mit Acetanhydrid (ZINKE, SCHNIDERSCHITSCH, *M.* **51**, 284). — Fast farblose Krystalle (aus verd. Aceton). F: 192—194° (unkorr.). — Verhält sich gegen konz. Schwefelsäure wie 1.12-Dioxy-hexahydroperylen.

13. ***3.10-Dioxy-1.2.3.10.11.12-hexahydro-perylen (?)*** $C_{20}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrierung von Perylenchinon-(3.10) in Eisessig bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle unter 230 mm Überdruck bei Zimmertemperatur (ZINKE, SCHNIDERSCHITSCH, *M.* **51**, 283). — Graubräunliche Nadeln. F: 298—300° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol und Toluol. Löst sich in Natronlauge. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure violettrot, ohne sich zu lösen; beim Erwärmen entsteht eine smaragdgrüne Lösung, die bei stärkeren Erhitzen oliv, schmutzig violett und zuletzt rot wird; Wasser fällt aus dieser Lösung braungelbe Flocken.

Diacetat $C_{24}H_{22}O_4 = C_{20}H_{16}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 3.10-Dioxy-hexahydroperylen mit Acetanhydrid (ZINKE, SCHNIDERSCHITSCH, *M.* **51**, 282). — Hellgelbe Nadeln (aus Xylol). F: 342—343° (unkorr.). Verhält sich gegen konz. Schwefelsäure wie 3.10-Dioxy-hexahydroperylen.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{20}O_2$.

1. ***1.2-Dioxy-1.1.3-triphenyl-propan, 1.1.3-Triphenyl-propandiol-(1.2), α.α-Diphenyl-α'-benzyl-äthylenglykol*** $C_{21}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Inaktive Form (E I 515). Krystalle (aus Alkohol). F: 149—150° (LÉVY, *Bl.* [4] **33**, 1664). — Liefert bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure Benzyl-benzhydryl-keton (LÉ.); dieses entsteht auch beim Kochen mit 50%iger Oxalsäure-Lösung, neben Diphenylbenzyl-acetaldehyd (LÉ., LAGRAVE, *Bl.* [4] **41**, 837).

2. ***1.3-Dioxy-1.1.3-triphenyl-propan, 1.1.3-Triphenyl-propandiol-(1.3), α.α.α'-Triphenyl-trimethylenglykol*** $C_{21}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. Inaktive Form (E I 516). *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf γ-Oxy-α.γ.γ-triphenylpropylamin in kalter 50%iger Essigsäure (MCKENZIE, RICHARDSON, *Soc.* **123**, 90). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 127,5—128,5°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellorange.

3. ***1.2-Dioxy-1.2.3-triphenyl-propan, 1.2.3-Triphenyl-propandiol-(1.2), α.α'-Diphenyl-α-benzyl-äthylenglykol, Benzylhydrobenzoin*** $C_{21}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (vgl. E I 516).

a) Niedrigerschmelzende rechtsdrehende Form, (+)-β-Benzylhydrobenzoin. *B.* Beim Kochen von linksdrehendem Benzyl-[α-oxy-benzyl]-keton mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Schwefelsäure (ROGER, *Helv.* **12**, 1066). — Nadeln (aus Petroläther und Benzol). F: 125—126°. $[\alpha]_D^{15}$: +106,7° (Chloroform; c = 2). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine starke orangegelbe Färbung, die beim Aufbewahren in Grün übergeht.

b) Höherschmelzende linksdrehende Form, (−)-α-Benzylhydrobenzoin. *B.* Durch Kochen von l-Benzoin mit 5 Mol Benzylmagnesiumchlorid in Äther (ROGER, MCKENZIE, *B.* **62**, 283). — Nadeln (aus Benzol). F: 183—184,5° (R., *Helv.* **12**, 1067; R., McK.). $[\alpha]_D^{20}$: —80° (Chloroform; c = 1,3) (R.; R., McK.), —26° (Aceton; c = 1,7) (R., McK.). Rotationsdispersion in Chloroform und Aceton bei 20°: R., McK. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol, Benzol und Äther (R., McK.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangegelbe Färbung (R.; R., McK.), die beim Aufbewahren in Grün übergeht (R.).

4. ***1.2-Dioxy-1.1.2-triphenyl-propan, 1.1.2-Triphenyl-propandiol-(1.2), α.α.β-Triphenyl-propylenglykol*** $C_{21}H_{20}O_2$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Atrolactinsäureäthylester mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (ROGER, *Soc.* **127**, 522). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Phenylbenzoin (R., *Soc.* **127**, 523). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 76—77°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe, in Smaragdgrün übergehende Färbung.

5. ***2.3-Dioxy-1.1.1-triphenyl-propan, 1.1.1-Triphenyl-propandiol-(2.3), γ.γ.γ-Triphenyl-propylenglykol*** $C_{21}H_{20}O_2$ = $(C_6H_5)_3C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von in Benzol gelöstem 2.5-Bis-triphenylmethyl-1.4-dioxan mit 10%iger Kalilauge (LEWIS, NIERENSTEIN, RICH, *Am. Soc.* **47**, 1732). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116°.

6. ***4.4′-Dioxy-3.3′-dimethyl-triphenylmethan*** $C_{21}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot OH]_2$. Die von SCHROETER (*A.* **257** [1890], 70; H 1048) so formulierte Verbindung wurde von ORNDORFF, MCNULTY (*Am. Soc.* **49**, 995) als 4-Oxy-3-methyl-benzophenon erkannt. — *B.* 4.4′-Dioxy-3.3′-dimethyl-triphenylmethan entsteht bei der Reduktion von o-Kresolbenzein mit Zinkstaub und Eisessig bei 80—90° (O., McN., *Am. Soc.* **49**, 995). Durch Kondensation von Benzaldehyd mit o-Kresol bei Gegenwart von Zinkchlorid (O., McN., *Am. Soc.* **49**, 995). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin), monokline Prismen oder Tafeln (aus verd. Essigsäure) (GILL, *Am. Soc.* **49**, 993, 995). F: 107—109° (O., McN.). — Löst sich ohne Färbung in verd. Alkalilauge; auf Säurezusatz fällt ein amorpher Niederschlag aus, der sich rosa färbt und sich dann mit der charakteristischen violettroten Farbe des o-Kresol-benzeins in Alkalilauge löst. Gibt mit Brom in kaltem Eisessig chinoides x-Dibrom-o-kresolbenzeinhydrobromid.

4.4′-Dimethoxy-3.3′-dimethyl-triphenylmethan $C_{23}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3]_2$ (H 1048). *B.* Beim Kochen von o-Kresol-benzein mit methylalkoholischer Salzsäure (ORNDORFF, MCNULTY, *Am. Soc.* **49**, 996). — Plättchen (aus Methanol). F: 100°.

4.4′-Diacetoxy-3.3′-dimethyl-triphenylmethan $C_{25}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. Die Konstitution der H 1048 unter dieser Formel beschriebenen Verbindung von SCHROETER (*A.* **257** [1890], 71) ist unbekannt; das Acetat des 4-Oxy-3-methyl-benzophenons (F: 68°) hat nicht vorgelegen.

B. Durch Acetylierung von 4.4′-Dioxy-3.3′-dimethyl-triphenylmethan (ORNDORFF, MCNULTY, *Am. Soc.* **49**, 996). Bei der Reduktion von o-Kresol-benzein mit Zinkstaub und Acetanhydrid bei 80—90° (O., McN.). — Prismen (aus Methanol). F: 109—110°.

4″-Nitro-4.4′-dimethoxy-3.3′-dimethyl-triphenylmethan $C_{23}H_{23}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol 4-Nitro-benzaldehyd und 2 Mol o-Kresol-methyläther mit Eisessig und konz. Salzsäure (KING, LOWY, *Am. Soc.* **46**, 761). — Krystalle (aus Alkohol). F: 52°. Löslich in Aceton und Eisessig. — Wird an der Luft oder bei der Einw. von Oxydationsmitteln rot.

2″.4″-Dinitro-4.4′-dioxy-3.3′-dimethyl-triphenylmethan $C_{21}H_{18}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot OH]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-benzaldehyd und 2 Mol o-Kresol mit Eisessig + konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (DOWNEY, LOWY, *Am. Soc.* **45**, 1063). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 200,5°. — Die Ammonium-, Natrium-, Kalium- und Calciumsalze sind hellrot und löslich in Wasser

7. ***1-[α-Oxy-benzyl]-2-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-benzol,*** Diphenylisochromanhydrat $C_{21}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Durch Verseifen des Diacetats (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (BANÚS, *An. Soc. españ.* **26**, 375, 386; *C.* **1929** II, 1413). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung

Diacetat $C_{25}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf 1.3-Diphenyl-isochroman in Gegenwart einer Spur konz. Schwefelsäure unterhalb 45° (BANÚS, *An. Soc. españ.* **26**, 374, 383; *C.* **1929** II, 1413). — Prismen (aus Äther). F: 117—118°. Schwer löslich in Petroläther, sehr leicht in Benzol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung.

4. Dioxy-Verbindungen $C_{22}H_{22}O_2$.

1. ***3.6-Dioxy-3.6-dimethyl-1.8-diphenyl-octadiin-(1.7), 3.6-Dimethyl-1.8-diphenyl-octadiin-(1.7)-diol-(3.6)*** $C_{22}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C{:}C \cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form, α-Form. *B.* Neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form durch Einw. von Acetonylaceton auf Phenylacetylenmagnesiumbromid *in kaltem Äther; Trennung von der niedriger schmelzenden Modifikation erfolgt* durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Aceton + Petroläther (WILSON, HYSLOP, *Soc.* **123**, 2617). — Plättchen. F: 106—107°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure im Rohr auf 100° 2.5-Dimethyl-2.5-bis-phenylacetylenyl-tetrahydrofuran (Syst. Nr. 2374) (W., H., *Soc.* **125**, 1357). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefbrauner, beim Verdünnen verschwindender Farbe (W., H., *Soc.* **123**, 2617).

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form. *B.* siehe bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln. F: 87—89° (WILSON, HYSLOP, *Soc.* **123**, 2617).

Diacetat $C_{26}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C{:}C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus höherschmelzendem 3.6-Dimethyl-1.8-diphenyl-octadiin-(1.7)-diol-(3.6) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WILSON, HYSLOP, *Soc.* **123**, 2617). — Krystalle (aus Alkohol). F: 87°.

2. ***α.α′-Diphenyl-α-[β-phenäthyl]-äthylenglykol, 1.2-Dioxy-1.2.4-triphenyl-butan, 1.2.4-Triphenyl-butandiol-(1.2)*** $C_{22}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoin mit 3 Mol β-Phenäthylmagnesiumbromid in Äther auf dem Wasserbad (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **41**, 1182). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und kaltem Alkohol. — Beim Erhitzen mit einer 10%igen Lösung von Chromtrioxyd in Eisessig entstehen ω-Benzyl-acetophenon und Benzoesäure. Liefert mit eiskalter Schwefelsäure einen gegen Brom und Permanganat ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{18}$ (Krystalle aus Alkohol; F: 85—86°; leicht löslich in Äther und Benzol).

3. ***1.2-Dioxy-1.3-diphenyl-2-benzyl-propan, α-Phenyl-α′.α′-dibenzyl-äthylenglykol*** $C_{22}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$.

a) Rechtsdrehende Form. Zur Konfiguration vgl. ROGER, MCKENZIE, *B.* **62**, 280. — *B.* Durch Erhitzen von l-Mandelsäure-äthylester mit 5 Mol Benzylmagnesiumchlorid in Äther (R., McK., *B.* **62**, 279). Neben rechtsdrehendem 1.2.4-Triphenyl-butanon-(3) bei der Einw. von Natriumnitrit auf rechtsdrehendes 1-Amino-1.3-diphenyl-2-benzyl-propanol-(2) in kalter essigsaurer Lösung (MCKENZIE, MILLS, *B.* **62**, 288). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 136—137° (R., McK.; McK., M.). $[\alpha]_D^{18}$: +62,3° (Chloroform; c = 2,5); $[\alpha]_D^{18}$: +80,3° (Alkohol; c = 2); $[\alpha]_D^{20}$: +96,8° (Aceton; c = 4) (R., McK.); $[\alpha]_D^{18}$: +81° (Alkohol; c = 2) (McK., M.). Bei Zimmertemperatur leicht löslich in Chloroform und Aceton, mäßig in Alkohol, sehr schwer in Petroläther (R., McK.). — Liefert bei allmählicher Einw. von konz. Schwefelsäure fast ausschließlich inaktives 1.2.4-Triphenyl-butanon-(3), beim Kochen mit verd. Schwefelsäure ein Gemisch von inaktivem und rechtsdrehendem 1.2.4-Triphenyl-butanon-(3) und 3-Phenyl-2-benzyl-inden (R., McK.). — Gibt in Spuren mit konz. Schwefelsäure eine orangegelbe Färbung, die nach einiger Zeit in Gelblichgrün umschlägt (R., McK.).

b) Inaktive Form (E I 516). *B.* Zur Bildung aus dl-Mandelsäure-äthylester und Benzylmagnesiumbromid vgl. ROGER, MCKENZIE, *B.* **62**, 280; BETTZIECHE, EHRLICH, *H.* **160**, 22. Neben 1.2.4-Triphenyl-butanon-(3) bei der Einw. von Natriumnitrit auf inakt. 1-Amino-1.3-diphenyl-2-benzyl-propanol-(2) in essigsaurer Lösung bei 0° (MCKENZIE, ROGER, *Soc.* **1927**, 575). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116° (McK., R.), 116° (B., E.), 116—117° (R., McK.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (B., E.). — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck neben anderen Produkten Benzaldehyd (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **33**, 758). Geht außer beim Eintragen in kalte konzentrierte Schwefelsäure (E I 516) auch beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Rohr auf 145° (B., E.), beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (T., L., *Bl.* [4] **33**, 757; vgl. a. T., L., *C. r.* **183**, 1113) sowie bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in Benzol (B., E.) in 1.2.4-Triphenyl-butanon-(3) über.

4. ***1.2-Dioxy-2-methyl-1.1.3-triphenyl-propan, 1.1-Diphenyl-2-benzyl-propandiol-(1.2)*** $C_{22}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Benzyl-milchsäure-äthylester mit 4 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther auf dem Wasserbad (TIFFENEAU, LÉVY, *C. r.* **176**, 314; *Bl.* [4] **33**, 774). — Krystalle. F: 81—82°

Leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Geht beim Eintragen in eiskalte konzentrierte Schwefelsäure in 1.2.2-Triphenyl-butanon-(3) über.

5. ***1.2-Dioxy-1-phenyl-2.2-di-p-tolyl-äthan, α-Phenyl-α'.α'-di-p-tolyl-äthylenglykol*** $C_{22}H_{22}O_2 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Mandelsäuremethylester und p-Tolylmagnesiumbromid in Äther (DANILOW, Ж. **58**, 150; *C.* **1926** II, 2300). — Krystalle (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in warmem Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Benzol. — Liefert bei längerem Kochen mit 40%iger Schwefelsäure oder Erhitzen mit krystallisierter Oxalsäure auf 160° ω.ω-Di-p-tolyl-acetophenon.

Monoacetat $C_{24}H_{24}O_3 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Phenyl-α'.α'-di-p-tolyl-äthylenglykol beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (DANILOW, Ж. **58**, 151; *C.* **1926** II, 2300). — Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 161°.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{23}H_{24}O_2$.

1. ***1.2-Dioxy-1.2.5-triphenyl-pentan, 1.2.5-Triphenyl-pentandiol-(1.2)*** $C_{23}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoin mit 3 Mol γ-Phenyl-propylmagnesiumbromid in Äther auf dem Wasserbad (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **41**, 1183). — Nadeln (aus Petroläther + Benzol). F: 100—101°. —Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 1.4-Diphenyl-butanon-(1).

2. ***2.3-Dioxy-1.4-diphenyl-2-benzyl-butan, α.α.α'-Tribenzyl-äthylenglykol*** $C_{23}H_{24}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylglykolsäureäthylester und 4 Mol Benzylmagnesiumchlorid in Äther auf dem Wasserbad (LÉVY, *Bl.* [4] **33**, 1665). — Krystalle (aus Wasser). Löslich in Toluol, Xylol und Eisessig, schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzol. — Liefert beim Eintragen in eiskalte konzentrierte Schwefelsäure einen Kohlenwasserstoff $C_{23}H_{20}$ (Krystalle aus Alkohol; F: 94—95°).

6. **4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan, 4.4'-Benzyliden-di-thymol,** Phenyldithymylmethan $C_{27}H_{32}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 1049). *B.* Durch Reduktion von Thymolbenzein mit Zinkstaub in siedendem Eisessig in Kohlendioxyd-Atmosphäre oder mit Phenylhydrazin (ORNDORFF, LACEY, *Am. Soc.* **49**, 819, 825). Beim Einleiten von Cyanwasserstoff in eine Lösung von äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Thymol in absol. Alkohol, Zufügen von Zinkchlorid und nachfolgenden Kochen (BELL, HENRY, *Soc.* **1928**, 2224, 2226). — Krystalle (aus Äther). F: 158—159° (unkorr.) (O., L.), 167—168° (B., H.). Löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Aceton, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser (O., L.). — Wird beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure oder konz. Schwefelsäure wieder zu Thymolbenzein oxydiert (O., L.).

[Formel: CH_3, CH_3; HO·C_6H_2·CH(C_6H_5)·C_6H_2·OH; $CH(CH_3)_2$, $CH(CH_3)_2$]

Dimethyläther $C_{29}H_{36}O_2 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat und 20%iger Natronlauge auf 4.4'-Benzyliden-di-thymol in warmem Aceton in Wasserstoff-Atmosphäre (ORNDORFF, LACEY, *Am. Soc.* **49**, 825). Bei mehrtägigem Kochen von Thymolbenzein mit methylalkoholischer Salzsäure (O., L.). — Krystalle (aus Methanol). F: 105° (unkorr.). Löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Petroläther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Diacetat $C_{31}H_{36}O_4 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_2(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)_2]_2$ (H 1049). Prismen (aus Acetanhydrid). F: 121° (unkorr.) (ORNDORFF, LACEY, *Am. Soc.* **49**, 825). Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser.

2''-Chlor-4.4'-dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan, 4.4'-[2-Chlor-benzyliden]-di-thymol $C_{27}H_{31}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH[C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Einleiten von Cyanwasserstoff in eine Lösung von äquimolekularen Mengen 2-Chlorbenzaldehyd und Thymol in absol. Alkohol, Zufügen von Zinkchlorid und nachfolgenden Kochen (BELL, HENRY, *Soc.* **1928**, 2226). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 138°.

4''-Chlor-4.4'-dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan, 4.4'-[4-Chlor-benzyliden]-di-thymol $C_{27}H_{31}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH[C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Prismen (aus Alkohol). F: 156° (BELL, HENRY, *Soc.* **1928**, 2226).

3''-Nitro-4.4'-dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan, 4.4'-[3-Nitro-benzyliden]-di-thymol $C_{27}H_{31}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen. — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 171° (BELL, HENRY, *Soc.* **1928**, 2226).

4''-Nitro-4.4'-dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan, 4.4'-[4-Nitro-benzyliden]-di-thymol $C_{27}H_{31}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 1 Mol 4-Nitro-benzaldehyd und 2 Mol Thymol in heißem Eisessig + konz. Salzsäure (King, Lowy, *Am. Soc.* **46**, 761). Neben anderen Produkten beim Einleiten von Cyanwasserstoff in eine Lösung von äquimolekularen Mengen 4-Nitro-benzaldehyd und Thymol in absol. Alkohol, Zufügen von Zinkchlorid und nachfolgenden Kochen (Bell, Henry, *Soc.* **1928**, 2226). — Krystalle (aus Toluol), Nadeln mit $^1/_2 C_6H_6$ (aus Benzol). F: 143° (K., L.), 145° (B., H.). Löslich in Aceton und Eisessig (K., L.). — Färbt sich bei der Einw. von Luft oder von Oxydationsmitteln violett (K., L.).

3.3'(?)-Dibrom-4''-nitro-4.4'-dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan $C_{27}H_{29}O_4NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6HBr(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 4.4'-[4-Nitro-benzyliden]-di-thymol und Brom in Eisessig (King, Lowy, *Am. Soc.* **46**, 761). — Hellorangefarbene Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 155°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig. Löst sich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen mit orangeroter Farbe. — Gibt bei der Oxydation ein violettes Produkt.

7. **10.10'-Dioxy-bis-[1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthranyl-(9.9')]** $C_{28}H_{34}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumnitrit auf 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthranol in schwach mit Schwefelsäure angesäuerter alkoholischer Lösung (v. Braun, Bayer, *B.* **58**, 2679). — Wurde nicht rein erhalten. Schmilzt bei 100—115°. Löslich in heißem Alkali.

[H_2C CH_2 CH_2 CH_2 / H_2C CH_2 CH_2 CH_2 / OH]$_2$

13. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2$.

Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{15}O_2$.

1. ***2.4-Dioxy-triphenylmethyl*** bzw. ***1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[2.4-dioxy-phenyl]-äthan*** $C_{19}H_{15}O_2 = (C_6H_5)_2C\cdot C_6H_3(OH)_2$ bzw. $C_{38}H_{30}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4-Dimethoxy-triphenylmethyl bzw. **1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[2.4-dimethoxy-phenyl]-äthan** $C_{21}H_{19}O_2 = (C_6H_5)_2C\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ bzw. $C_{42}H_{38}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Ist nach kryoskopischen Bestimmungen in Benzol zu ca. 12%, in Nitrobenzol und 4-Brom-toluol zu ca. 20%, in 1.4-Dichlor-benzol zu ca. 27% in freie Radikale dissoziiert (Gomberg, Forrester, *Am. Soc.* **47**, 2387; vgl. dazu Ziegler, Ewald, *A.* **473**, 169). — *B.* Beim Schütteln von 2.4-Dimethoxy-triphenylchlormethan mit fein verteiltem Silber in Brombenzol unter Luftabschluß (Gomberg, Forrester, *Am. Soc.* **47**, 2375, 2385). — Das Äthan bildet farblose Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff), die sich beim Aufbewahren auch unter Licht- und Luftausschluß allmählich gelb färben. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind orangerot bis rot; Einfluß von Verdünnung und Temperatur auf die Farbe der Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln: G., F., *Am. Soc.* **47**, 2378, 2380, 2388; vgl. Ziegler, Ewald, *A.* **473**, 170. — Wird in Lösung durch zerstreutes Tageslicht und künstliches Licht langsam, durch Sonnenlicht rascher zersetzt (G., F.). Die Lösungen nehmen sehr rasch Sauerstoff auf unter Bildung von Bis-[2.4-dimethoxy-triphenylmethyl]-peroxyd (G., F., *Am. Soc.* **47**, 2375, 2385). Die Lösung in Schwefelkohlenstoff addiert ca. 42% der berechneten Menge Jod (G., F., *Am. Soc.* **47**, 2386).

2. ***2.5-Dioxy-triphenylmethyl*** bzw. ***1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[2.5-dioxy-phenyl]-äthan*** $C_{19}H_{15}O_2 = (C_6H_5)_2C\cdot C_6H_3(OH)_2$ bzw. $C_{38}H_{30}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.5-Dimethoxy-triphenylmethyl bzw. **1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-äthan** $C_{21}H_{19}O_2 = (C_6H_5)_2C\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ bzw. $C_{42}H_{38}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Ist nach kryoskopischen Bestimmungen in Benzol, Nitrobenzol, 4-Brom-toluol und 1.4-Dichlor-benzol zu ca. 25—30% in freie Radikale dissoziiert (Gomberg, Forrester, *Am. Soc.* **47**, 2387; vgl. dazu Ziegler, Ewald, *A.* **473**, 169). — *B.* Beim Schütteln von 2.5-Dimethoxy-triphenylbrommethan mit fein verteiltem Silber in Brombenzol unter Luftabschluß (Gomberg, Forrester, *Am. Soc.* **47**, 2375, 2383). — Das Äthan bildet ein farbloses krystallinisches Pulver (aus Brombenzol + Petroläther); es färbt sich rasch gelblich und geht bei längerem Aufbewahren auch unter Stickstoff oder Kohlendioxyd in eine rote amorphe Masse über, die keinen Sauerstoff mehr aufnimmt. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind orangerot bis rot. Einfluß von Verdünnung und Temperatur auf die Farbe der Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln: G., F., *Am.*

Soc. **47**, 2378, 2380, 2388; vgl. a. ZIEGLER, EWALD, *A.* **473**, 173. — Die Lösungen werden durch künstliches Licht und zerstreutes Tageslicht langsam, durch Sonnenlicht rascher zersetzt (G., F., *Am. Soc.* **47**, 2375, 2383). Bei der Einw. von Sauerstoff auf die Lösungen entsteht Bis-[2.5-dimethoxy-triphenylmethyl]-peroxyd (G., F., *Am. Soc.* **47**, 2375, 2384). Die Lösung in Schwefelkohlenstoff addiert ca. 53% der berechneten Menge Jod (G., F., *Am. Soc.* **47**, 2384). Gibt mit Chlorwasserstoff in Äther + Benzol eine grüne Lösung von 2.5-Dimethoxy-triphenylchlormethan (G., F.).

3. ***3.4-Dioxy-triphenylmethyl*** bzw. ***1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthan*** $C_{19}H_{15}O_2 = (C_6H_5)_2C \cdot C_6H_3(OH)_2$ bzw. $C_{38}H_{30}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4-Dimethoxy-triphenylmethyl bzw. **1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthan** $C_{21}H_{19}O_2 = (C_6H_5)_2C \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ bzw. $C_{42}H_{38}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. Nur in Lösung erhalten; liegt nach kryoskopischen Messungen in Benzol, Nitrobenzol, 4-Brom-toluol und 1.4-Dichlor-benzol zu ca. 20—30% als freies Radikal vor (GOMBERG, FORRESTER, *Am. Soc.* **47**, 2387; vgl. ZIEGLER, EWALD, *A.* **473**, 169). — *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 3.4-Dimethoxy-triphenylchlormethan in Brombenzol mit feinverteiltem Silber (GOMBERG, FORRESTER, *Am. Soc.* **47**, 2386). — Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind orangerot bis rot; Einfluß von Verdünnung und Temperatur auf die Farbe der Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln: G., F., *Am. Soc.* **47**, 2378, 2380, 2388; vgl. ZIEGLER, EWALD, *A.* **473**, 173. — Die Lösungen werden im zerstreuten Tageslicht und künstlichen Licht langsam, im Sonnenlicht rascher zersetzt (G., F.). Bei der Einw. von Sauerstoff entsteht Bis-[3.4-dimethoxy-triphenylmethyl]-peroxyd (G., F., *Am. Soc.* **47**, 2375, 2386). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung entstehen 3.4-Dimethoxy-triphenylchlormethan und 3.4-Dimethoxy-triphenylmethan (G., F., *Am. Soc.* **47**, 2386). Addiert in Lösung ca. 57% der berechneten Menge Jod (G., F.).
[GOTTFRIED]

14. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{12}O_2$.

1. ***3.4-Dioxy-1.2-benzo-anthracen, 3.4-Dioxy-1.2-benzanthracen*** $C_{18}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel.

3.4-Diacetoxy-1.2-benzo-anthracen $C_{22}H_{16}O_4 = C_{18}H_{10}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2-Benzo-anthrachinon-(3.4) mit Zinkstaub, Natriumacetat, Acetanhydrid und Eisessig (FIESER, DIETZ, *Am. Soc.* **51**, 3147). — Nadeln (aus Methanol), benzolhaltige Tafeln (aus Benzol). F: 201° (korr.). Löslich in Benzol mit blauer Fluorescenz, schwer löslich in Methanol. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 70° 3.4-Diacetoxy-1.2-benzo-anthrachinon-(9.10).

2. ***3.10-Dioxy-1.2-benzo-anthracen, 3.10-Dioxy-1.2-benzanthracen*** $C_{18}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel.

3-Methoxy-10-acetoxy-1.2-benzo-anthracen $C_{21}H_{16}O_3 = C_{18}H_{10}(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von 2-Methoxy-3.4-benzo-anthron-(9) (Syst. Nr. 756) mit Acetanhydrid in Pyridin (FIESER, DIETZ, *Am. Soc.* **51**, 3144). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin oder Alkohol). F: 197° (korr.).

2. Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_2$.

1. ***3.9-Dioxy-9-phenyl-fluoren, 3-Oxy-9-phenyl-fluorenol-(9)*** $C_{19}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.

9-Oxy-3-methoxy-9-phenyl-fluoren, 3-Methoxy-9-phenyl-fluorenol-(9) $C_{20}H_{16}O_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Methoxy-fluorenon und Phenylmagnesiumbromid in Äther (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 220). — Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 84°.

Bis-[3-methoxy-9-phenyl-fluorenyl-(9)]-peroxyd $C_{40}H_{30}O_4 = \left[\begin{matrix} CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(C_6H_5) \cdot O- \right]_2$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf 3-Methoxy-9-phenyl-fluore-

nyl-(9) (S. 711) in Benzol (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 219). — Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 200° (Zers.).

2. ***9-Oxy-9-[4-oxy-phenyl]-fluoren, 9-[4-Oxy-phenyl]-fluorenol-(9)*** $C_{19}H_{14}O_2 = {C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

9-Oxy-9-[4-methoxy-phenyl]-fluoren, 9-[4-Methoxy-phenyl]-fluorenol-(9) $C_{20}H_{16}O_2 = {C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (E I 518). Tafeln (aus Petroläther). F: 87—88° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 219). — Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid 9-Chlor-9-[4-methoxy-phenyl]-fluoren.

Bis-[9-(4-methoxy-phenyl)-fluorenyl-(9)]-peroxyd $C_{40}H_{30}O_4 = \left[{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot O-\right]_2$ (E I 518). *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 9-Chlor-9-[4-methoxy-phenyl]-fluoren mit fein verteiltem Silber und Oxydation des nicht näher beschriebenen 9-[4-Methoxy-phenyl]-fluorenyls-(9) mit Luft (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **45**, 219). — F: 192°.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{16}O_2$.

1. ***β-Phenyl-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-äthylen, 4-Oxy-α-[4-oxy-phenyl]-stilben*** $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH{:}C(C_6H_4\cdot OH)_2$.

β-Phenyl-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen, 4-Methoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-stilben $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH{:}C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ (E I 518). *B.* Aus Bis-[4-methoxy-phenyl]-benzyl-carbinol durch Kochen mit konz. Ameisensäure (LEY, KIRCHNER, *Z. anorg. Ch.* **173**, 410). — Krystalle (aus Alkohol). Erweicht bei 59°, schmilzt bei 64°. Kp_{14}: 260° bis 262°. Dichte D_4^t der unterkühlten Schmelze zwischen 25° (1,1269) und 60° (1,1020) und Viscosität der unterkühlten Schmelze zwischen 31,5° (1640 g/cmsec) und 60° (5,83 g/cmsec): L., K., *Z. anorg. Ch.* **173**, 402, 406. n_α^{25}: 1,6527; n_D^{25}: 1,6641; n_β^{25}: 1,6970 (unterkühlt) (L., K., *Z. anorg. Ch.* **173**, 402).

2. ***9.10-Dioxy-9-phenyl-dihydro-anthracen*** $C_{20}H_{16}O_2$, Formel I.

I. II.

1.5-Dichlor-9.10-dioxy-9-phenyl-dihydroanthracen $C_{20}H_{14}O_2Cl_2$, Formel II (R = H). *B.* Beim Kochen von 1.5.9.10-Tetrachlor-9-phenyl-dihydroanthracen mit Calciumcarbonat und wäßr. Aceton (BARNETT, MATTHEWS, *B.* **59**, 678). — Tafeln mit 1 C_3H_6O (aus wäßr. Aceton). F: 164° (Zers.). — Macht aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod frei.

1.5-Dichlor-9.10-dimethoxy-9-phenyl-dihydroanthracen $C_{22}H_{18}O_2Cl_2$, Formel II ($R = CH_3$). *B.* Beim Kochen von 1.5.9.10-Tetrachlor-9-phenyl-dihydroanthracen mit Methanol (BARNETT, MATTHEWS, *B.* **59**, 678). — Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). F: 210°.

1.5-Dichlor-9.10-diäthoxy-9-phenyl-dihydroanthracen $C_{24}H_{22}O_2Cl_2$, Formel II ($R = C_2H_5$). *B.* Beim Kochen von 1.5.9.10-Tetrachlor-9-phenyl-dihydroanthracen mit Alkohol, neben viel 1.5-Dichlor-10-äthoxy-9-phenyl-anthracen (BARNETT, MATTHEWS, *B.* **59**, 678). — F: 201°.

3. ***9-Oxy-9-[α-oxy-benzyl]-fluoren, 9-[α-Oxy-benzyl]-fluorenol-(9)*** $C_{20}H_{16}O_2 = {C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

9-Methoxy-9-[α-oxy-benzyl]-fluoren, 9-[α-Oxy-benzyl]-fluorenol-methyläther $C_{21}H_{18}O_2 = {C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 9-Chlor-fluoren und Benzaldehyd mit Kaliumcarbonat in Methanol (BERGMANN, HERVEY, *B.* **62**, 903). Durch Einw. von Benzaldehyd auf 9-Methoxy-fluoren-natrium (Syst. Nr. 654) in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (B., H., *B.* **62**, 904). — Prismen (aus Propylalkohol). F: 188—189° (unkorr.).

4. Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{18}O_2$.

1. ***3-Oxy-3.3-diphenyl-1-[2-oxy-phenyl]-propen-(1), Diphenyl-[2-oxy-styryl]-carbinol*** $C_{21}H_{18}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ (H 1050). Die von HOUBEN (*B.* **37** [1904], 496) unter dieser Formel beschriebene Verbindung wird von LÖWENBEIN, PONGRACZ,

SPIESS (*B.* 57, 1519, 1524) als 2.4-Diphenyl-chromanol-(2) $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH_2\\ O \text{———} C(OH)\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. Nr. 2392) formuliert; vgl. a. HEILBRON, HILL, *Soc.* 1927, 2006, 2008.

2. ***9.10-Dioxy-9-benzyl-dihydroanthracen*** $C_{21}H_{18}O_2$, Formel I.

1.5-Dichlor-9.10-dioxy-9-benzyl-dihydroanthracen $C_{21}H_{16}O_2Cl_2$, Formel II (R = H). *B.* Durch Kochen von 1.5.10-Trichlor-9-oxy-9-benzyl-dihydroanthracen mit wäßr. Aceton in Gegenwart von Calciumcarbonat (BARNETT, GOODWAY, *B.* **62**, 430). — Krystalle (aus Aceton oder Benzol + Petroläther). F: 172° (B., G.). — Beim Einleiten von Bromwasserstoff in die siedende Lösung in Toluol entsteht 1.5-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-dihydroanthracen (COOK, *Soc.* **1928**, 2804; vgl. B., G., *B.* **62**, 426 Anm. 8).

1.5-Dichlor-9-oxy-10-methoxy-9-benzyl-dihydroanthracen $C_{22}H_{18}O_2Cl_2$, Formel II (R = CH_3). *B.* Durch Kochen von 1.5.10-Trichlor-9-oxy-9-benzyl-dihydroanthracen mit Methanol in Gegenwart von Calciumcarbonat (BARNETT, GOODWAY, *B.* **62**, 429). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 144°.

I. [Formel: $C_6H_5\cdot CH_2$, OH; H, OH] II. [Formel: $C_6H_5\cdot CH_2$, OH, Cl; Cl, H, O·R] III. [Formel: CH_3, OH, Cl; Cl, C_6H_5, O·R]

3. ***9.10-Dioxy-9-methyl-10-phenyl-dihydroanthracen*** $C_{21}H_{18}O_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\\ C(C_6H_5)(OH)\end{matrix}>C_6H_4$.

1.5-Dichlor-9-oxy-10-methoxy-9-methyl-10-phenyl-dihydroanthracen $C_{22}H_{18}O_2Cl_2$, Formel III (R = CH_3). *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther auf 1.5-Dichlor-10-methoxy-10-phenyl-anthron-(9) (BARNETT, GOODWAY, *B.* **62**, 427). — Lösungsmittelfreie Krystalle (aus Benzol + Petroläther); Krystalle mit $^1/_2CH_4O$ (aus Methanol) oder mit $^1/_2C_3H_6O$ (aus wäßr. Aceton). Schmilzt lösungsmittelfrei bei 215°, aus Methanol umkrystallisiert bei 191°. — Liefert beim Erhitzen mit Methanol und etwas konz. Salzsäure 1.5-Dichlor-9-methoxymethyl-10-phenyl-anthracen; reagiert analog mit Alkohol.

1.5-Dichlor-9-oxy-10-äthoxy-9-methyl-10-phenyl-dihydroanthracen $C_{23}H_{20}O_2Cl_2$, Formel III (R = C_2H_5). *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther auf 1.5-Dichlor-10-äthoxy-10-phenyl-anthron-(9) (BARNETT, GOODWAY, *B.* **62**, 427). — Krystalle (aus wäßr. Aceton oder Benzol + Petroläther). F: 205°. — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol und etwas konz. Salzsäure 1.5-Dichlor-9-äthoxymethyl-10-phenyl-anthracen.

5. **1.2-Dioxy-1-phenyl-2-benzyl-hydrinden** $C_{22}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht bei der Einw. von Permanganat und verd. Schwefelsäure in Eisessig auf 1-Phenyl-2-benzyl-inden bis zur bleibenden Rotfärbung (BETTZIECHE, EHRLICH, *H.* **160**, 19). — Krystalle (aus Alkohol). F: 215°.

[Formel: $C(OH)\cdot C_6H_5$; CH_2; $C(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$]

6. Dioxy-Verbindungen $C_{23}H_{22}O_2$.

1. ***1-Oxy-1.1-diphenyl-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2), 1.1-Diphenyl-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2)-ol-(1), Diphenyl-[6-oxy-3.α-dimethyl-styryl]-carbinol*** $C_{23}H_{22}O_2$ = $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(CH_3){:}CH\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. Von LÖWENBEIN, PONGRACZ, SPIESS, *B.* 57, 1525 als 4.6-Dimethyl-2.4-diphenyl-chromanol-(2) aufgefaßt; zur Konstitution vgl. HEILBRON, HILL, *Soc.* **1927**, 2007, 2009. — *B.* Aus 4.6-Dimethyl-cumarin und Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (L., P., S.). — Krystalle (aus Benzin). F: 110° (L., P., S.). — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig 4.6-Dimethyl-2.2-diphenyl-[1.2-chromen] (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2375) (L., P., S., vgl. H., H.).

[Formel: CH_3, CH_3, C═CH, O, $C(C_6H_5)_2$]

2. ***1-Oxy-1.1-diphenyl-3-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-buten-(2), 1.1-Diphenyl-3-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-buten-(2)-ol-(1), Diphenyl-[2-oxy-4.α-dimethyl-styryl]-carbinol*** $C_{23}H_{22}O_2$ = $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(CH_3){:}CH\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. Von LÖWENBEIN, PONGRACZ, SPIESS, *B.* 57, 1525 als 4.7-Dimethyl-2.4-diphenyl-chromanol-(2) aufgefaßt; zur Konstitution vgl. HEILBRON, HILL, *Soc.* **1927**, 2009, 2011. — *B.* Aus 4.7-Dimethyl-cumarin und Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (LÖWENBEIN,

PONGRACZ, SPIESS, *B.* 57, 1526; H., H., *Soc.* 1927, 2011). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol oder Benzin). F: 146° (H., H.), 144° (L., P., S.). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol und Benzin (L., P., S.). — Liefert beim Kochen mit Eisessig 4.7-Dimethyl-2.2-diphenyl-[1.2-chromen] (Syst. Nr. 2375) (L., P., S.; H., H.).

3. ***1.2.4-Triphenyl-cyclopentandiol-(1.2)*** $C_{23}H_{22}O_2$ = $C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}CH_2-C(C_6H_5)\cdot OH\\ CH_2-C(C_6H_5)\cdot OH\end{matrix}$ (H 1051). *B.* Beim Kochen von niedrigerschmelzendem 1-Phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropan (E I 7, 448) mit Zinkstaub und 80%iger Essigsäure (KOHLER, JONES, *Am. Soc.* 41 [1919], 1254). — F: 147°.

4. ***1.3-Dioxy-2.2-dimethyl-1.3-diphenyl-hydrinden*** $C_{23}H_{22}O_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)(OH)\\ C(C_6H_5)(OH)\end{matrix}>C(CH_3)_2$.

1-Oxy-3-methoxy-2.2-dimethyl-1.3-diphenyl-hydrinden $C_{24}H_{24}O_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)(OH)\\ C(C_6H_5)(O\cdot CH_3)\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Methoxy-2.2-dimethyl-3-phenyl-hydrindon-(1) und Phenylmagnesiumbromid in Benzol (WEISS, LUFT, *M.* 48, 345). — Krystalle (aus Benzol). F: 172—174°.

7. Dioxy-Verbindungen $C_{40}H_{56}O_2$.

1. ***Xanthophyll, Lutein*** $C_{40}H_{56}O_2$ = $HO\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ CH_2\cdot C(CH_3)\end{matrix}>C\cdot CH\cdot CH\cdot C(CH_3)$: $CH\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH$ $HC<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CH_2\\ C(CH_3)=CH\end{matrix}>CH\cdot OH$ (H 30, 94). *V.* Xanthophyll findet sich in den Blütenblättern von Acacia discolor, A. linifolia und A. longifolia aus Australien (PETRIE, *Biochem. J.* 18, 963). Xanthophyll-Gehalt von Bananenschalen während der Reifung: LOESECKE, *Am. Soc.* 51, 2439. Über Bildung von Xanthophyll aus Carotin (E II 5, 638) durch Einw. von Luft auf eine Lösung in Chloroform oder durch Einw. von Eisen(III)-chlorid in Aceton vgl. BALY, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] 116, 223; *C.* 1927 II, 2493. — Ultrarot-Absorptionsspektrum von Xanthophyll in dünner Schicht und in Schwefelkohlenstoff-Lösung: STAIR, COBLENTZ, *Phys. Rev.* [2] 33, 1092; *C.* 1929 II, 3213. Absorptionsspektrum von Xanthophyll in Chloroform: KARRER, B. v. EULER, H. v. EULER, *Ark. Kemi* [B] 10, Nr. 2, S. 5; *C.* 1929 I, 1590; von Lutein in Benzin und Alkohol: KUHN, BROCKMANN, *B.* 66 [1933], 841. — Colorimetrische und spektrophotometrische Bestimmung von Xanthophyll in Lösung: SCHERTZ, *J. agric. Res.* 30, 253; *C.* 1926 II, 752.

Xanthophyll-monomethyläther $C_{41}H_{58}O_2$ = $C_{40}H_{54}(OH)(O\cdot CH_3)$ s. H 30, 96.

Ester des Xanthophylls, z. B. Helenien (Xanthophylldipalmitat), s. H 30, 96.

2. ***Zeaxanthin*** $C_{40}H_{56}O_2$ = $\left[HO\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ CH_2\cdot C(CH_3)\end{matrix}>C\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH=\right]_2$ (H 30, 97). Absorptionsspektrum in Benzin und Alkohol: KUHN, BROCKMANN, *B.* 66, 836, 841.

Zeaxanthin-monomethyläther $C_{41}H_{58}O_2$ = $C_{40}H_{54}(OH)(O\cdot CH_3)$ s. H 30, 98.

Zeaxanthin-dimethyläther $C_{42}H_{60}O_2$ = $C_{40}H_{54}(O\cdot CH_3)_2$ s. H 30, 98.

Ester des Zeaxanthins, z. B. Physalien (Zeaxanthin-dipalmitat) s. H 30, 98, 99.

15. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_2$.

1. ***2.2'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1'), β-Dinaphthol*** $C_{20}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 1051; E I 519). *B.* Als Hauptprodukt bei mehrstündigem Erhitzen von β-Naphthol mit Vanadiumpentoxyd auf 300° (CLEMO, SPENCE, *Soc.* 1928, 2816). Zur Bildung durch Erhitzen von 1-Brom-naphthol-(2) mit Kupfer (E I 519) vgl. CL., SP., *Soc.* 1928, 2815. Zur Darstellung durch Oxydation von β-Naphthol mit Eisen(III)-chlorid vgl. PUMMERER, PRELL, RIECHE, *B.* 59, 2160; RIE., JUNGHOLT, *B.* 64 [1931], 585 Anm. — F: 216° (CL., SP.; TISCHTSCHENKO, Ж. 60, 161; *C.* 1928 II, 767).

β-Dinaphthol läßt sich in Perylen überführen durch Erhitzen mit Phosphortrichlorid und trockner phosphoriger Säure auf 500° in einem gußeisernen Kessel (SCHARWIN, SSOBO-

ROWSKI, Ж. 61, 791; C. 1931 II, 236; vgl. MARSCHALK, Bl. [4] 43, 1402); Perylen entsteht ferner neben β-Dinaphthylenoxyd (Syst. Nr. 2576) aus β-Dinaphthol beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und sirupöser phosphoriger Säure auf 500° (HANSGIRG, D.R.P. 386040; C. 1924 I, 1869; Frdl. 14, 479; CORBELLINI, AYMAR, Giorn. Chim. ind. appl. 10, 196; C. 1928 II, 146), beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Destillieren der gebildeten Phosphorsäureester für sich oder mit Zinkchlorid und Zinkstaub (MA., Bl. [4] 43, 1390; Comp. nat. Mat. col., D.R.P. 469553; C. 1929 I, 1150; Frdl. 16, 1392; Co., AY., Giorn. Chim. ind. appl. 10, 198), beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Zinkstaub auf 200—220° und Destillieren des trocknen Reaktionsprodukts (MA., Bl. [4] 43, 1394; Comp. nat. Mat. color., D.R.P. 462894; C. 1928 II, 1385; Frdl. 16, 498) sowie bei der Destillation mit Zinkchlorid, Zinkstaub und Wasser (MA., Bl. [4] 43, 1393; Comp. nat. Mat. color., D.R.P. 469553; C. 1929 I, 1150; Frdl. 16, 1392; Co., AY., Giorn. Chim. ind. appl. 10, 198). Bei der Destillation von β-Dinaphthol mit Zinkstaub entsteht nicht α.α-Dinaphthyl (WALDER, B. 15 [1882], 2170), sondern β-Dinaphthylenoxyd (SCHOEPFLE, Am. Soc. 45, 1567), das sich auch bei längerem Kochen von β-Dinaphthol mit Vanadiumpentoxyd bildet (CLEMO, SPENCE, Soc. 1928, 2815). Umwandlung von β-Dinaphthol in Dinaphthylendioxyd (Syst. Nr. 2683) erfolgt beim Erhitzen mit Kupferoxyd auf 300° oder mit Kupferoxyd in Nitrobenzol (PUMMERER, PRELL, RIECHE, B. 59, 2160; I. G. Farbenind., D.R.P. 454700; C. 1928 I, 2665; Frdl. 16, 499; CORBELLINI, VIETTI, G. 58, 769), beim Erhitzen mit wasserfreiem Kaliumcarbonat in Nitrobenzol (I. G. Farbenind., D.R.P. 459363; C. 1928 II, 1718; Frdl. 16, 500) oder mit Braunstein in Nitrobenzol (KALLE & Co., D.R.P. 462152; C. 1928 II, 1820; Frdl. 16, 499) sowie bei mehrstündigem Erhitzen des (Kupferoxyd enthaltenden) Kupfersalzes auf 280—290° (PU., PR., RIE., B. 59, 2160; I. G. Farbenind., D.R.P. 454700). β-Dinaphthol gibt beim Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat auf 170° 1.12-Dioxy-perylen (ZINKE, HANSELMAYER, M. 45, 232; PEREIRA, D.R.P. 394437; Frdl. 14, 482; CORBELLINI, AYMAR, Giorn. Chim. ind. appl. 10, 197; C. 1928 II, 146). Über Veränderungen beim Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 180—220° vgl. Comp. nat. Mat. color., D.R.P. 445890; C. 1927 II, 1097; Frdl. 15, 811. Die Lösung in 3 Mol verd. Natronlauge liefert bei der Oxydation mit 3 Mol Kaliumferricyanid-Lösung bei 0° bis —10° in Gegenwart von viel Äther das Peroxyd der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 2394) (PUMMERER, RIECHE, B. 59, 2162, 2167).

-O-O-
O
2

2.2'-Dimethoxy-dinaphthyl-(1.1'), β-Dinaphthol-dimethyläther $C_{22}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$ (H 1052). B. In geringer Menge bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Methyl-β-naphthyl-äther in Nitrobenzol (SCHOLL, SEER, B. 55, 334). Aus β-Dinaphthol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (ZINKE, DENGG, M. 43, 127). — Krystalle (aus Methanol + Benzol). F: 190—191° (SCH., SEER). — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 140—150° 1.12-Dioxy-perylen (Z., D.; PEREIRA, D.R.P. 390619, 391825; C. 1924 I, 2544; II, 404; Frdl. 14, 480, 481).

2.2'-Bis-triphenylmethoxy-dinaphthyl-(1.1'), β-Dinaphthol-bis-triphenylmethyläther $C_{58}H_{42}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$. B. Aus β-Dinaphthol und Triphenylchlormethan in siedendem Pyridin (PUMMERER, LUTHER, B. 61, 1105). Bei der Einw. einer Lösung von Triphenylmethyl in Benzol auf das Peroxyd der obenstehenden Formel (Syst. Nr. 2394) unter Luftausschluß (P., L.). — Krystalle mit $^1/_2$ $CHCl_3$ (aus Chloroform). F: 289°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Chloroform, fast unlöslich in Alkohol und Äther. Beständig gegen siedende alkoholische Kalilauge und gegen konz. Schwefelsäure bei 80°.

Phosphorsäure-β.β'-dinaphthylenester $C_{20}H_{13}O_4P$, s. nebenstehende Formel (R = OH). B. Das Natriumsalz bildet sich bei der Hydrolyse von Phosphorsäure-β.β'-dinaphthylenesterchlorid mit siedender Sodalösung (MARSCHALK, Bl. [4] 43, 1400). — Mikroskopische Nadeln. — Ist gegen siedende Natronlauge beständig; wird erst durch schmelzendes Kaliumhydroxyd zu β.β-Dinaphthol verseift. Das Natriumsalz gibt beim Behandeln mit wasserfreiem Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel bei ca. 100° oder in Tetrachloräthan bei Zimmertemperatur den Phosphorsäureester des 1.12-Dioxy-perylens. — Natriumsalz. Krystallisiert in der Hitze in Blättchen, in der Kälte in Nadeln. — Bariumsalz. Prismen. Schwer löslich in siedendem Wasser.

·O ·O >P< O R

Phosphorsäure-β.β'-dinaphthylenester-chlorid $C_{20}H_{12}O_3ClP$, s. obenstehende Formel (R = Cl). B. Durch Erhitzen von β-Dinaphthol mit Phosphoroxychlorid auf 230° (MARSCHALK, Bl. [4] 43, 1397). — Graue Masse. — Gibt beim Kochen mit Sodalösung das Natriumsalz des Phosphorsäure-β.β'-dinaphthylenesters. Beim Erhitzen mit Zinkchlorid und Zinkstaub erhält man Perylen.

2. ***4.4'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1'), α-Dinaphthol*** $C_{20}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 1053). Zur Identität von 4.4'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1') und α-Dinaphthol vgl. ZINKE, SCHÖPFER, *M.* **44**, 366; CORBELLINI, DEBENEDETTI, *G.* **59**, 392; CLEMO, COCKBURN, SPENCE, *Soc.* **1931**, 1267; JOFFE, KRITSCHEWZOW, *Ž. obšč. Chim.* **9**, 1136; *C.* **1940** I, 1499. — *B.* Durch Behandeln von diazotiertem Naphthidinsulfat mit Wasserdampf (COR., DE., *G.* **59**, 395). — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid und Einleiten von Luft in die alkal. Lösung des Reaktionsprodukts geringe Mengen Perylenchinon-(3.10) (ZINKE, SCHÖPFER, *M.* **44**, 365; Z., STIMLER, REUSS, *M.* **64** [1934], 415). Einw. von Brom in Eisessig: WILLSTÄTTER, SCHULER, *B.* **61**, 363, 371; vgl. a. CL., CO., SP., *Soc.* **1931**, 1266.

4.4'-Dimethoxy-dinaphthyl-(1.1'), α-Dinaphthol-dimethyläther $C_{22}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$ (H 1053). *B.* Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Methyl-α-naphthyl-äther in Nitrobenzol (SCHOLL, SEER, *B.* **55**, 334). Aus 4.4'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1') und Dimethylsulfat in Natronlauge (CORBELLINI, DEBENEDETTI, *G.* **59**, 396). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol), Blättchen (aus Alkohol + Chloroform). F: 252—253° (SCH., S.; C., D.). Löslich in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Alkohol und Äther (C., D.).

4.4'-Diäthoxy-dinaphthyl-(1.1'), α-Dinaphthol-diäthyläther $C_{24}H_{22}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 1053). *B.* Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Äthyl-α-naphthyl-äther in Nitrobenzol (SCHOLL, SEER, *B.* **55**, 333). Wird bei der Einw. von Isatin und konz. Schwefelsäure auf Äthyl-α-naphthyl-äther erhalten (STEOPOE, *B.* **60**, 1117). — Blättchen (aus Alkohol + Benzol), Krystalle (aus Benzin). F: 212—213° (SCH., S.), 210—211° (ST.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol (SCH., S.).

3. ***Dioxy-dinaphthyl ungewisser Konstitution*** $C_{20}H_{14}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (vgl. H 1053, Nr. 5). *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-diazid-(1) (Syst. Nr. 2199) und 10%iger methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (BAMBERGER, BAUM, SCHLEIN, *J. pr.* [2] **105**, 278). — Nadeln (aus Benzol oder Xylol). F: 199,5—200°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in siedendem Benzol, sehr schwer in Wasser. Leicht löslich in wäßr. Alkalien. Eine konzentrierte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt; beim Aufbewahren, schneller beim Erwärmen, geht die Farbe in Gelb über

4. ***9-[3.4-Dioxy-benzyliden]-fluoren*** $C_{20}H_{14}O_2 = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}{>}C{:}CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Nitro-9-[3.4-dimethoxy-benzyliden]-fluoren, 2-Nitro-9-veratryliden-fluoren $C_{22}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-fluoren und 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung (LOEVENICH, LOESER, *J. pr.* [2] **116**, 328). — Rotgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 179—180° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{16}O_2$.

1. ***2.2'-Dioxy-[di-naphthyl-(1)-methan], Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan, Methylen-di-β-naphthol*** $C_{21}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 1053). *Darst.* Man erwärmt β-Naphthol mit Formaldehyd in 50%iger Essigsäure oder verd. Alkohol auf 70° (IPATJEW, DOLGOW, *Bl.* [4] **45**, 954). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 192—193° (I., D.), 199,5—200° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **119**, 746), 206° (korr.) (EARL, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2702). — Bei der Hydrierung in Cyclohexan bei Gegenwart von Nickel(III)-oxyd unter 80—100 Atm. Druck bei 250—260° erhält man trans-β-Dekalol II (S. 74) und andere Produkte (IPATJEW, DOLGOW, *Bl.* [4] **45**, 955). Liefert mit wäßrig-ammoniakalischer Ammoniumsulfit-Lösung im Rohr beim Erhitzen auf 110—120° [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[2-amino-naphthyl-(1)]-methan, beim Erhitzen auf 150—160° 1.2;7.8-Dibenzo-acridin (F. MAYER, SCHNECKO, *B.* **56**, 1411). Zur Kupplung mit Diazoverbindungen vgl. POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **50**, 319.

Verbindung $C_{21}H_{13}ON$ (H 1054). Wird als 1.2;7.8-Dibenzo-acridon aufgefaßt (DISCHENDORFER, *B.* **59**, 775; vgl. a. SHEARING, SMILES, *Soc.* **1937**, 1932).

2. ***4.4'-Dioxy-[di-naphthyl-(1)-methan], Bis-[4-oxy-naphthyl-(1)]-methan, Methylen-di-α-naphthol*** $C_{21}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen von α-Naphthol in Alkohol mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure (ZAMPARO, *Boll. chim.-farm.* **64**, 99; *C.* **1925** I, 2457). — Einheitlichkeit fraglich. Harzig. Löslich in Alkohol und Äther.

3. ***6-Phenyl-1.2; 4.5-dibenzo-cyclohepta-trien-(1.4.6)-diol-(3.7)*** $C_{21}H_{16}O_2$, Formel I (R = H), ist desmotrop mit 6-Phenyl-1.2;4.5-dibenzo-cycloheptadien-(1.4)-ol-(3)-on-(7), Formel II, Syst. Nr. 757.

3.7-Diacetoxy-6-phenyl-1.2; 4.5-dibenzo-cycloheptatrien-(1.4.6) $C_{25}H_{20}O_4$, Formel I (R = CO·CH_3). *B.* Beim Erwärmen von 6-Phenyl-1.2;4.5-dibenzo-cycloheptadien-(1.4)-ol-(3)-on-(7) (Syst. Nr. 757) mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (Cook, *Soc.* **1928**, 61). — Tafeln (aus Alkohol). F: 154—156°.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{22}H_{18}O_2$.

1. ***1.4-Dioxy-1.4-diphenyl-1.4-dihydro-naphthalin*** $C_{22}H_{18}O_2$, Formel I. Die von Franssen (*Bl.* [4] **37**, 903) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist als 4-Oxy-3.4-diphenyl-tetralon-(1) (Formel II; Syst. Nr. 757) erkannt worden (Smith, Hoehn, *Am. Soc.* **61** [1939], 2621).

2. ***1.1-Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äthan, Äthyliden-di-β-naphthol*** $C_{22}H_{18}O_2$ = HO·$C_{10}H_6$·CH(CH_3)·$C_{10}H_6$·OH. *B.* Neben anderen Produkten beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von β-Naphthol in Alkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Quecksilber(II)-sulfat (Wenzke, Nieuwland, *Am. Soc.* **46**, 178). — Krystalle (aus Benzol). F: 168,5°.

2-Chlor-1.1-bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äthan $C_{22}H_{17}O_2Cl$ = HO·$C_{10}H_6$·CH(CH_2Cl)·$C_{10}H_6$·OH. *B.* Aus Chloracetal und β-Naphthol in Eisessig + konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Hinsberg, D.R.P. 364039; *C.* **1923** II, 912; *Frdl.* **14**, 1280). — Nadeln. F: 174°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig.

3. ***1.1-Bis-[4-oxy-naphthyl-(1)]-äthan, Äthyliden-di-α-naphthol*** $C_{22}H_{18}O_2$ = HO·$C_{10}H_6$·CH(CH_3)·$C_{10}H_6$·OH (H 1055). *B.* Beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von α-Naphthol in Alkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Quecksilber(II)-sulfat (Wenzke, Nieuwland, *Am. Soc.* **46**, 178).

16. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{12}O_2$.

1. ***1.12-Dioxy-perylen*** $C_{20}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.2′-Dioxy-dinaphthyl-(1.1′) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat auf 170° (Zinke, Hanselmayer, *M.* **45**, 232; Pereira, D.R.P. 394437; *Frdl.* **14**, 482; Corbellini, Aymar, *Giorn. Chim. ind. appl.* **10**, 197; *C.* **1928** II, 146; vgl. a. Weitzenböck, Seer, *B.* **46** [1913], 1995) oder von 2.2′-Dimethoxy-dinaphthyl-(1.1′) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 140—150° (Z., Dengg, *M.* **43**, 127; P., D.R.P. 390619, 391825; *C.* **1924** I, 2544; II, 404; *Frdl.* **14**, 480, 481). Aus Perylenchinon-(1.12) beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig oder beim Behandeln mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung (Z., H., *M.* **45**, 231, 233). — Gelbe Blättchen (aus Essigsäure). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, in Benzol mit grüner Farbe, etwas schwerer löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff mit grüner Farbe (Z., H.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (Z., H.), in Alkalien mit hellgelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz (Z., H., *M.* **45**, 233; vgl. Z., D.).

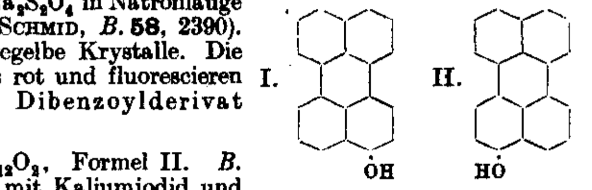
1.12-Dioxy-perylen färbt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft grünlich (Zinke, Hanselmayer, *M.* **45**, 232). Beim Einleiten von Luft in die Lösung in Natronlauge entsteht Perylenchinon-(1.12) (Z., H., *M.* **45**, 233). Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom (Z., Dengg, *M.* **43**, 128; Pereira, D.R.P. 390619; *C.* **1924** I, 2544; *Frdl.* **14**, 480; Corbellini, Aymar, *Giorn. Chim. ind. appl.* **10**, 197; *C.* **1928** II, 146) oder in Gegenwart von geschmolzenem Calciumchlorid und Wasser (Bensa, D.R.P. 428240; *C.* **1926** II, 828; *Frdl.* **15**, 774) Perylen; beim Erhitzen mit Zinkstaub und Zinkchlorid in Gegenwart von wenig Wasser auf 250—320° entsteht 1.12-Oxido-perylen (Rollet, Bayer, *M.* **47**, 448). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Natriumsulfid auf 200—300° einen schwarzen

schwefelhaltigen Farbstoff (P., D.R.P. 413565; *C.* **1925** II, 352; *Frdl.* **15**, 809). — Natriumsalz. Krystalle (Z., H., *M.* **45**, 232).

Dibenzoylderivat. F: 227° (ZINKE, HANSELMAYER, *M.* **45**, 233).

Phosphorsäureester des 1.12-Dioxy-perylens $C_{20}H_{11}O_4P = C_{20}H_{10}{<}^{O}_{O}{>}PO(OH)$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phosphorsäure-*β.β'*-dinaphthylenesters (S. 1027) beim Behandeln mit wasserfreiem Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel bei ca. 100° oder in Tetrachloräthan bei Zimmertemperatur (MARSCHALK, *Bl.* [4] **43**, 1401). — Olivgelb. Krystallin. — Gibt beim Verschmelzen mit Natriumhydroxyd 1.12-Dioxy-perylen. — Natriumsalz. Gelb, krystallin. Leicht löslich in siedendem Wasser mit gelber Farbe und blaurötlicher Fluorescenz.

2. ***3.9-Dioxy-perylen*** $C_{20}H_{12}O_2$, Formel I. *B.* Beim Behandeln von Perylenchinon-(3.9) mit $Na_2S_2O_4$ in Natronlauge auf dem Wasserbad (ZINKE, SPRINGER, SCHMID, *B.* **58**, 2390). — Wurde nicht rein erhalten. Orangegelbe Krystalle. Die Lösungen in Alkalien sind orangerot bis rot und fluorescieren gelbgrün. — Sehr luftempfindlich. — Dibenzoylderivat $C_{34}H_{20}O_4$. F: 324°.



3. ***3.10-Dioxy-perylen*** $C_{20}H_{12}O_2$, Formel II. *B.* Beim Kochen von Perylenchinon-(3.10) mit Kaliumjodid und rotem Phosphor in Eisessig oder mit Zinkstaub und Eisessig (ZINKE, PONGRATZ, *M.* **44**, 382). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol mit gelbgrüner Fluorescenz, unlöslich in Äther. Löst sich in Alkalien sowie in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Die alkal. Lösungen sind sehr empfindlich gegen Sauerstoff. Bildet mit Perylenchinon-(3.10) ein Chinhydron. — Dibenzoylderivat. F: 295—296°.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{23}H_{18}O_2$.

1. ***Phenyl-[2.4-dioxy-phenyl]-α-naphthyl-methan*** $C_{23}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Phenyl-[2.4-dimethoxy-phenyl]-α-naphthyl-methan $C_{25}H_{22}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von Resorcin-dimethyläther und Phenyl-α-naphthyl-carbinol in Eisessig (SZÉKI, *Acta chem. Szeged* **2**, Nr. 1, S. 8; *C.* **1926** I, 1984). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

2. ***2-Oxy-1-[α-oxy-benzhydryl]-naphthalin, 1-[α-Oxy-benzhydryl]-naphthol-(2), Diphenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{23}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. Existiert nur in einer Form; eine von GOMBERG, McGILL (*Am. Soc.* **47**, 2403) als chinoide Form beschriebene Substanz ist als Gemisch mit Naphthochinon-(1.2)-diphenylmethid-(1) anzusehen (vgl. RAMART-LUCAS, MARTYNOFF, *Bl.* [5] **8** [1941], 882). — *B.* Beim Schütteln von Naphthochinon-(1.2)-diphenylmethid-(1) mit 0,5 n-wäßrig-alkoholischer Natronlauge (GOMBERG, SULLIVAN, *Am. Soc.* **42**, 1869). Aus 2-Oxy-naphthoesäure-(1)-methylester und Phenylmagnesiumbromid (G., McGILL, *Am. Soc.* **47**, 2403). — Farblose Krystalle (aus Benzol + Petroläther oder aus Alkohol + etwas wäßr. Ammoniak) (G., S.; G., McG.). Krystallographisches: KRAUS, HOLDEN, *Am. Soc.* **47**, 2404. — Eine 1%ige Lösung in Eisessig färbt sich beim Erwärmen auf 40° rot; beim Abkühlen geht die Farbe wieder zurück; nach mehrfacher Wiederholung des Erhitzens und Abkühlens bleibt die rote Farbe bestehen (G., McG.). Spaltet beim Erhitzen auf 50—150° oder beim Kochen mit Eisessig oder Salzsäure, teilweise auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol + etwas Eisessig, Wasser ab unter Bildung von Naphthochinon-(1.2)-diphenylmethid-(1) (G., McG.; vgl. RAMART-LUCAS, MARTYNOFF). Geschwindigkeit der Wasserabspaltung beim Erhitzen: G., McG. Bei längerem Kochen mit Eisessig entsteht 9-Phenyl-1.2-benzo-xanthen (G., McG.).

$C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ / $\cdot OH$ (Formel)

2-Methoxy-1-[α-oxy-benzhydryl]-naphthalin, Diphenyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{24}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat und Kaliumhydroxyd auf Diphenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-carbinol in Aceton (GOMBERG, McGILL, *Am. Soc.* **47**, 2405). — F: 148—150°. Löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther. — Die Lösung in Eisessig färbt sich beim Erhitzen grün und wird beim Abkühlen wieder farblos; bei längerem Erhitzen tritt infolge Bildung von Naphthochinon-(1.2)-diphenylmethid-(1) eine rote Färbung auf. Beim Behandeln mit Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid entsteht ebenfalls Naphthochinon-(1.2)-diphenylmethid-(1).

2-Benzyloxy-1-[α-oxy-benzhydryl]-naphthalin, Diphenyl-[2-benzyloxy-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{30}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Benzylchlorid und Kaliumhydroxyd auf Diphenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-carbinol in wäßr. Aceton (GOMBERG, McGILL, *Am. Soc.* **47**, 2405). — F: 142°. Löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig oder Acetylchlorid Naphthochinon-(1.2)-diphenylmethid-(1).

3. ***4-Oxy-1-[α-oxy-benzhydryl]-naphthalin, 4-[α-Oxy-benzhydryl]-naphthol-(1), Diphenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{23}H_{18}O_2$, s. Formel I. *B.* Beim Schütteln von Naphthochinon-(1.4)-diphenylmethid-(1) mit 0,5n-wäßrig-alkoholischer Natronlauge (GOMBERG, SULLIVAN, *Am. Soc.* **42**, 1868). — Gelbes amorphes Pulver. Gibt mit Schwefelsäure Violettfärbung. — Geht in allen Lösungsmitteln und beim Erhitzen auf 120° in Naphthochinon-(1.4)-diphenylmethid-(1) über.

I. $C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ … OH II. $C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ … X … OH

3-Chlor-4-oxy-1-[α-oxy-benzhydryl]-naphthalin, Diphenyl-[3-chlor-4-oxy-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{23}H_{17}O_2Cl$, Formel II (X = Cl). *B.* Beim Schütteln von 3-Chlor-naphthochinon-(1.4)-diphenylmethid-(1) mit 0,5 n-wäßrig-alkoholischer Natronlauge (GOMBERG, SULLIVAN, *Am. Soc.* **42**, 1869). — Gelbes Pulver. Gibt mit Schwefelsäure Blaufärbung. — Beim Erhitzen auf 120° wird 1 Mol Wasser abgespalten.

3-Brom-4-oxy-1-[α-oxy-benzhydryl]-naphthalin, Diphenyl-[3-brom-4-oxy-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{23}H_{17}O_2Br$, Formel II (X = Br). *B.* Beim Schütteln von 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-diphenylmethid-(1) mit 0,5 n-wäßrig-alkoholischer Natronlauge (GOMBERG, SULLIVAN, *Am. Soc.* **42**, 1869). — Gelbes Pulver. Gibt mit Schwefelsäure Blaufärbung. — Beim Erhitzen auf 120° wird 1 Mol Wasser abgespalten.

4. ***Phenyl-[2-oxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol*** $C_{23}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol $C_{24}H_{20}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenyl-α-naphthyl-keton und 2-Methoxy-phenylmagnesiumjodid in Äther (GOMBERG, McGILL, *Am. Soc.* **47**, 2398). — Krystalle (aus Benzol). F: 156°. Löslich in heißem Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Aceton. Gibt mit Schwefelsäure eine blaue Färbung. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid, Antimontrichlorid oder 30—48%iger Bromwasserstoffsäure 9-Phenyl-1.2-benzo-xanthen.

Bis-[phenyl-(2-methoxy-phenyl)-α-naphthyl-methyl]-peroxyd $C_{48}H_{38}O_4 = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Leiten von Sauerstoff in eine Lösung von Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-α-naphthyl-methyl (S. 724) in Benzol (GOMBERG, McGILL, *Am. Soc.* **47**, 2399). — Krystalle (aus Chloroform und Petroläther). F: 111°.

5. ***Phenyl-[4-oxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol*** $C_{23}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von Benzochinon-[phenyl-α-naphthyl-methid] mit 1n-Natronlauge (GOMBERG, LANGE, *Am. Soc.* **42**, 1883). — Hellgelbes amorphes Pulver. — Geht in Eisessig leicht wieder in Benzochinon-[phenyl-α-naphthyl-methid] über.

Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol $C_{24}H_{20}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-benzophenon und α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 311). — Nadeln mit $^1/_2$ C_5H_5N (aus wäßr. Pyridin). F: 92—94°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

6. ***1-Oxy-2-[α-oxy-benzhydryl]-naphthalin, 2-[α-Oxy-benzhydryl]-naphthol-(1), Diphenyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol*** $C_{23}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel (E I 520). Liefert beim Erwärmen mit 50%iger Essigsäure auf 50—60° Naphthochinon-(1.2)-diphenylmethid-(2) (GOMBERG, McGILL, *Am. Soc.* **47**, 2405).

OH … $C(C_6H_5)_2 \cdot OH$

7. ***3-Oxy-2-[α-oxy-benzhydryl]-naphthalin, 3-[α-Oxy-benzhydryl]-naphthol-(2), Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol*** $C_{23}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel (E I 521). Die Lösung in Eisessig färbt sich bei längerem Aufbewahren sowie beim Kochen hellbraun; bei längerem Kochen tritt langsam Entfärbung ein unter Bildung von 9-Phenyl-2.3-benzo-xanthen (GOMBERG, McGILL, *Am. Soc.* **47**, 2400). Die Lösungen in Benzol, Toluol und Xylol bleiben bei Zimmertemperatur farblos und verfärben sich beim Kochen etwas; beim Abkühlen auf 0° geht die Farbe nicht zurück.

$C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ … OH

Diphenyl-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-carbinol $C_{24}H_{20}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat und Kaliumhydroxyd auf Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol in wäßr. Aceton (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2401). — F: 175—176°.

Diphenyl-[3-benzyloxy-naphthyl-(2)]-carbinol $C_{30}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Benzylchlorid und Kaliumhydroxyd auf Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol in wäßr. Aceton (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2402). — Krystalle (aus Aceton). F: 165°. Löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Alkohol.

Bis-{diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-methyl}-peroxyd $C_{46}H_{34}O_4 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-methyl (S. 724) in Benzol (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2401). — Krystalle (aus Chloroform). F: 145°. Löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sowie in alkoh. Natronlauge.

Bis-{diphenyl-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-methyl}-peroxyd $C_{48}H_{38}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf Diphenyl-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-methyl (S. 724) in Benzol (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2402). — F: 169—170°. Löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton, unlöslich in Benzol und Äther.

8. ***5 (oder 6)-Oxy-1-[α-oxy-benzyl]-3-benzyliden-inden*** $C_{23}H_{18}O_2$, Formel I oder II (R = H).

I. R·O· ... C:CH·C_6H_5 ... C=CH ... CH(OH)·C_6H_5 II. R·O· ... C:CH·C_6H_5 ... C=CH ... CH(OH)·C_6H_5

5 (oder 6)-Methoxy-1-[α-oxy-benzyl]-3-benzyliden-inden $C_{24}H_{20}O_2$, Formel I oder II (R = CH_3). *B.* Bei der Kondensation von 5(oder 6)-Methoxy-inden mit Benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung, neben einem nicht rein erhaltenen, bei 111—116° schmelzenden Isomeren(?) (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **123**, 1482, 1508). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128°.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{24}H_{20}O_2$.

1. ***1.2-Dioxy-2.2-diphenyl-1-α-naphthyl-äthan, α.α-Diphenyl-α′-naphthyl-(1)-äthylenglykol*** $C_{24}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erhitzen von α-Naphthyl-glykolsäure-methylester mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (MCKENZIE, DENNLER, *Soc.* **1926**, 1601). — Nadeln (aus Petroläther). F: 126—127°. Schwer löslich in Petroläther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine hellgrüne Färbung. — Bei der Behandlung mit kalter konzentrierter oder mit siedender verdünnter Schwefelsäure entsteht α-Naphthyl-benzhydryl-keton.

2. ***1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1-α-naphthyl-äthan, α.α′-Diphenyl-α-naphthyl-(1)-äthylenglykol, α-Naphthylhydrobenzoin*** $C_{24}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_{10}H_7$ (H 1056). Das von MCKENZIE, BARROW (*Soc.* **103** [1913], 1336) durch Einw. von salpetriger Säure auf β-Oxy-α.β-diphenyl-β-naphthyl-(1)-äthylamin erhaltene Präparat (E I 521) ist α-Naphthyl-benzhydryl-keton gewesen (MCKENZIE, RICHARDSON, *Soc.* **123**, 89; MCK., DENNLER, *Soc.* **125**, 2105). — Tafeln (aus Benzol). F: 204—205° (MCK., ROGER, *Soc.* **125**, 853). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure als Hauptprodukt ms-α-Naphthyl-desoxybenzoin und geringere Mengen Diphenyl-α-naphthyl-acetaldehyd und α.α′-Diphenyl-α-[naphthyl-(1)]-äthylenoxyd (MCK., ROGER, *Soc.* **125**, 853; MCK., DE., *Soc.* **125**, 2107); beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur erhält man ms-α-Naphthyl-desoxybenzoin und α-Naphthyl-benzhydryl-keton (MCK., RO.; ORECHOW, TIFFENEAU, *C. r.* **178**, 1620).

4. 2.3-Dioxy-1-phenyl-2-benzyl-3-α-naphthyl-propan, α.α-Dibenzyl-α′-naphthyl-(1)-äthylenglykol $C_{26}H_{24}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_{10}H_7$.

a) Linksdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehendem α-Naphthylglykolsäuremethylester und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (MCKENZIE, DENNLER, *B.* **60**, 223). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196°. $[\alpha]_D^{16}$: —78° (Aceton; c = 2). Rotationsdispersion der Lösung in Aceton bei 16°: MCK., D. Schwer löslich in Alkohol und Petroläther, ziemlich leicht in Äther und Benzol, leicht in Aceton, Chloroform und Essigester. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine purpurrote Färbung. — Beim Kochen mit 58%iger Schwefelsäure entsteht die linksdrehende, bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in der Kälte die racemische Form des 1.4-Diphenyl-2-α-naphthyl-butanons-(3).

b) Inaktive Form. *B.* Aus inaktivem α-Naphthylglykolsäuremethylester und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (McKENZIE, DENNLER, *Soc.* **1926**, 1601). — Tafeln (aus Alkohol). F: 174—175°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine purpurrote Färbung. — Liefert bei Behandlung mit kalter konzentrierter oder mit siedender verdünnter Schwefelsäure racemisches 1.4-Diphenyl-2-α-naphthyl-butanon-(3).

17. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2$.

1. 4.4′-Bis-[4-oxy-phenyl]-diphenyl, 4.4‴-Dioxy-quaterphenyl $C_{24}H_{18}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4.4′-Bis-[2(?)-nitro-4-methoxy-phenyl]-diphenyl, 2.2‴(?)-Dinitro-4.4‴-dimethoxy-quaterphenyl, 2.2‴(?)-Dinitro-4.4‴-dimethoxy-benzerythren $C_{26}H_{20}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. Das Mol.-Gew. ist in schmelzendem Campher bestimmt. Zur Konstitution vgl. SCHIEMANN, ROSELIUS, *B.* **64** [1931], 1334. — *B.* Beim Kochen von 4.4′-Difluor-2-nitro-diphenyl mit überschüssiger methylalkoholischer Kalilauge oder Natronlauge (SCH., *Ch. Z.* **52** [1928], 754; SCH., R., *B.* **64**, 1337). — Krystalle (aus Chloroform oder Essigester). F: 202—203° (korr.) (SCH., R.).

$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$

3.2′.2″.3‴-Tetranitro-4.4‴-dirhodan-quaterphenyl, Tetranitro-dirhodan-benzerythren $C_{26}H_{12}O_8N_6S_2$, s. nebenstehende Formel (E I 522). Die von CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT (*Soc.* **103** [1913], 2083) unter dieser Formel beschriebene Verbindung war unreines 3.3′-Dinitro-4.4′-dirhodan-diphenyl (S. 963) (HODGSON, HOLT, *Soc.* **1934**, 1431).

$NC\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot S\cdot CN$

2. Dioxy-Verbindungen $C_{25}H_{20}O_2$.

1. ***2.4-Dioxy-tetraphenylmethan, 4-Trityl-resorcin*** $C_{25}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_3(OH)_2^{2.4}$ (E I 522). *B.* Durch Erwärmen von Triphenylcarbinol und Resorcin mit Eisessig-Schwefelsäure (HARDY, *Soc.* **1929**, 1004). — Krystalle (aus Toluol oder Aceton). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei ca. 268° (Zers.), bei raschem Erhitzen bei ca. 280°. — Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure und Eisessig Triphenylmethan (H., *Soc.* **1929**, 1010).

2.4-Dimethoxy-tetraphenylmethan $C_{27}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-triphenylchlormethan und Phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther (GOMBERG, FORRESTER, *Am. Soc.* **47**, 2390). Durch Erwärmen von Triphenylcarbinol und Resorcindimethyläther mit Eisessig-Schwefelsäure, neben 4.6-Dimethoxy-1.3-bis-triphenylmethyl-benzol (HARDY, *Soc.* **1929**, 1005). — Krystalle (aus Eisessig oder Benzol + Alkohol). F: 180° (G., F.; H.). Schwer löslich in heißem Eisessig (G., F.). — Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure und Eisessig Triphenylmethan (H., *Soc.* **1929**, 1010).

2. ***2.5-Dioxy-tetraphenylmethan, 2-Trityl-hydrochinon*** $C_{25}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_3(OH)_2^{2.5}$.

2.5-Dimethoxy-tetraphenylmethan $C_{27}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Zugabe einer Lösung von 2.5-Dimethoxy-triphenylchlormethan oder -brommethan in Benzol zu einer siedenden ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid oder -jodid in Wasserstoffatmosphäre (GOMBERG, FORRESTER, *Am. Soc.* **47**, 2389). — Krystalle (aus Eisessig, Alkohol oder Äther). F: 163°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Petroläther.

3. ***3.4-Dioxy-tetraphenylmethan, 4-Trityl-brenzcatechin*** $C_{25}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_3(OH)_2^{3.4}$ (H 1057). *B.* Zur Bildung aus Triphenylcarbinol und Brenzcatechin in Eisessig-Schwefelsäure vgl. HARDY, *Soc.* **1929**, 1004. Entsteht bei der Einw. von ½ Mol Triphenylchlormethan auf Brenzcatechin in Pyridin (HELFERICH, SPEIDEL, TOELDTE, *B.* **56**, 770). — Nadeln (aus Aceton oder Toluol). F: 262° (HA.). Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (HE., SP., T.). — Ist gegen Jodwasserstoffsäure und Eisessig beständig (HA., *Soc.* **1929**, 1010).

3.4-Dimethoxy-tetraphenylmethan, 4-Trityl-veratrol $C_{27}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Triphenylcarbinol und Veratrol mit Eisessig-Schwefelsäure (HARDY, *Soc.* **1929**, 1004). Aus 3.4-Dimethoxy-triphenylchlormethan und Phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther (GOMBERG, FORRESTER, *Am. Soc.* **47**, 2390). — Prismen (aus Eisessig). F: 170,5° (G., F.), 170° (H.). — Gibt bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure und Eisessig 3.4-Dioxy-tetraphenylmethan (H., *Soc.* **1929**, 1010).

4. ***4.4'-Dioxy-tetraphenylmethan*** $C_{25}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(C_6H_4\cdot OH)_2$ (H 1057; E I 522). Zur Bildung durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Phenol vgl. MACKENZIE, *Soc.* **121**, 1698; BAEKELAND, BENDER, *J. ind. Eng. Chem.* **17**, 234; *C.* **1925** I, 2730. — Krystalle (aus Alkohol). F: 285—286° (B., B.). — Läßt sich durch Erhitzen mit Hexamethylentetramin auf 290° in ein unschmelzbares unlösliches Harz überführen (B., B.).

3. Dioxy-Verbindungen $C_{26}H_{22}O_2$.

1. ***1.2-Dioxy-1.1.2.2-tetraphenyl-äthan, Tetraphenyläthylenglykol, Benzpinakon*** $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ (H 1058; E I 522). Für die von Benzpinakon abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die in nebenstehender Formel angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Magnesium auf Benzophenonchlorid in feuchtem Methanol (ZECHMEISTER, ROM, *A.* **468**, 127 Anm.). Beim Behandeln von 1.2-Dichlor-1.1.2.2-tetraphenyl-äthan mit Alkalilaugen (MADELUNG, OBERWEGNER, *B.* **60**, 2484). Zur Bildung von Benzpinakon bei der photochemischen Reduktion von Benzophenon in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. COHEN, *R.* **39**, 244, 252, 257; BÖESEKEN, *R.* **40**, 436; DE FAZI, *G.* **56**, 190. Benzpinakon entsteht ferner aus Benzophenon: in fast theoretischer Ausbeute bei der Einw. von Magnesiumjodid und Magnesium oder Magnesiumbromid und Magnesium in Äther + Benzol (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **49**, 241, 245), in beträchtlichen Mengen beim Erwärmen mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure auf 90—95° (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* **430**, 134), beim Behandeln mit Zinkstaub, Acetanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, SCHLEIFFER, *A.* **422**, 330), bei der Einw. von Beryllium und Berylliumjodid in Äther + Benzol (GO., BA., *Am. Soc.* **49**, 245) und bei der Umsetzung mit Tritylmagnesiumbromid oder -chlorid (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3155); über Bildung bei der Umsetzung von Benzophenon mit Alkyl- und Aralkylmagnesiumhalogeniden vgl. ferner GI., F.; LAGRAVE, *A. ch.* [10] **8**, 373. Ausbeuten an Benzpinakon bei der Reduktion von Benzophenon mit Zink oder Aluminium, auch bei Gegenwart von Quecksilber in 80%iger Essigsäure, 80%igem Alkohol oder alkoh. Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen: PRINS, *R.* **44**, 1098. Benzpinakon bildet sich bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Kohlenoxyd in Äther + Benzol bei Gegenwart von Chrom(III)-chlorid (JOB, CASSAL, *C. r.* **183**, 59; *Bl.* [4] **41**, 818), auf Benzoesäuremethylester in Äther (BOYD, HATT, *Soc.* **1927**, 907; vgl. H., *Soc.* **1929**, 1623) und auf Benzoylameisensäureäthylester in Äther (VORLÄNDER, PRITZSCHE, *B.* **46** [1913], 1795). Bei der Ultraviolett-Bestrahlung einer Lösung von Benzilsäure in 50%igem Alkohol (PORTER, RAMSPERGER, STEEL, *Am. Soc.* **45**, 1830).

Darst. Durch Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von Benzophenon in Isopropylalkohol und etwas Eisessig (BACHMANN, *Org. Synth.* **14** [1934], 8).

Benzpinakon schmilzt unter Zersetzung je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 170° und 190° (JOB, CASSAL, *Bl.* [4] **41**, 819), bei raschem Erhitzen bei 193—195° (BACHMANN, *Org. Synth.* **14** [1934], S. 9), bei 195—196° (GOMBERG, B., *Am. Soc.* **49**, 242), auf dem Maquenneschen Block bei 220—222° (J., C., *Bl.* [4] **41**, 818). Schwer löslich in Petroläther (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3153 Anm. 18). — Benzpinakon gibt beim Überleiten über Kupfer bei 200° (YAMAGUCHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 64; *C.* **1926** II, 199) sowie beim Erhitzen mit Eisessig und einer Spur Jod (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **49**, 246) β-Benzpinakolin. Beim Erwärmen mit amalgamiertem Zink in Alkohol unter Durchleiten von Chlorwasserstoff (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* **430**, 115, 134) sowie beim Einleiten von Bromwasserstoff in die Lösung in Benzol (MADELUNG, OBERWEGNER, *B.* **60**, 2484) entsteht Tetraphenyläthylen. Die Lösung in Benzol liefert beim Sättigen mit Chlorwasserstoff 1.2-Dichlor-1.1.2.2-tetraphenyl-äthan (M., O.). Zur Geschwindigkeit der Spaltung in Benzophenon und Benzhydrol durch Natriumäthylat-Lösung vgl. a. BÖESEKEN, *R.* **40**, 436. Einw. von Arsentrioxyd und Arsonoessigsäure in Eisessig: ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126; **124**, 199; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 281; *C.* **1929** I, 643. Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther + Benzol unter Stickstoff Methan und das nur in Lösung erhaltene Salz $(C_6H_5)_2C(OMgI)\cdot(IMgO)C(C_6H_5)_2$ (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **49**, 247); über die Veränderungen der roten Farbe der Lösungen dieses Salzes bei der Verdünnung vgl. GO., BAILAR, *Am. Soc.* **51**, 2234. — Zur Auffassung von Benzophenon-natrium (Syst. Nr. 652) als Dinatriumverbindung des Benzpinakons $(C_6H_5)_2C(ONa)\cdot(NaO)C(C_6H_5)_2$ vgl. BACHMANN, *Am. Soc.* **55** [1933], 1181.

1.2-Diphenoxy-1.1.2.2-tetraphenyl-äthan, Tetraphenyl-äthylenglykol-diphenyläther, Benzpinakon-diphenyläther $C_{38}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot C_6H_5)\cdot C(O\cdot C_6H_5)(C_6H_5)_2$ (E I 522). Krystalle (aus Benzol). Sintert von 195° an, schmilzt bei 223° (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 39). — Liefert beim Behandeln mit Natrium in Äther ein rotstichig gelbes Produkt, das mit Alkohol Triphenylcarbinol gibt.

1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1.2-bis-[2-chlor-phenyl]-äthan, α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-[2-chlor-phenyl]-äthylenglykol, 2.2'-Dichlor-benzpinakon $C_{26}H_{20}O_2Cl_2 = (C_6H_4Cl)(C_6H_5)C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4Cl)$.

a) Höherschmelzende Form (E I 523). *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der Reduktion von 2-Chlor-benzophenon mit Zinkstaub und Eisessig bei Zimmertemperatur oder bei 50° oder mit Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol in der Siedehitze (HATT, *Soc.* **1929**, 1629; BERGMANN, SCHUCHARDT, *A.* **487** [1931], 253). Zur Bildung bei der photochemischen Reduktion von 2-Chlor-benzophenon in Alkohol vgl. COHEN, *R.* **39**, 253, 258; BÖESEKEN, *R.* **40**, 437. Neben der niedrigerschmelzenden Form und anderen Produkten bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 2-Chlor-benzoesäure-äthylester bei Gegenwart von Magnesium in Äther bei 50° in Stickstoffatmosphäre; bei Gegenwart von Magnesiumjodid wurde nur die niedrigerschmelzende Form erhalten (H., *Soc.* **1929**, 1628). — Tafeln (aus Chloroform und Alkohol). F: 181° (Zers.) (H.). — Wandelt sich bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol in Stickstoffatmosphäre teilweise in die niedrigerschmelzende Form um (H.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Krystalle (aus Chloroform und Alkohol). F: 164° (Zers.) (HATT, *Soc.* **1929**, 1628). — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine flüchtige Blaufärbung. Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid [2-Chlor-phenyl]-[2-chlor-triphenylmethyl]-keton vom Schmelzpunkt 139,5—140,5°.

1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1.2-bis-[3-chlor-phenyl]-äthan, α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-[3-chlor-phenyl]-äthylenglykol, 3.3'-Dichlor-benzpinakon $C_{26}H_{20}O_2Cl_2 = (C_6H_4Cl)(C_6H_5)C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4Cl)$ (E I 523). Zur Bildung aus 3-Chlor-benzophenon bei der Einw. von Sonnenlicht auf die alkoh. Lösung vgl. COHEN, *R.* **39**, 258.

1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1.2-bis-[4-chlor-phenyl]-äthan, α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-[4-chlor-phenyl]-äthylenglykol, 4.4'-Dichlor-benzpinakon $C_{26}H_{20}O_2Cl_2 = (C_6H_4Cl)(C_6H_5)C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4Cl)$ (H 1058; E I 523). *B.* Bei der Reduktion von 4-Chlor-benzophenon mit Magnesium und Jod in Äther + Benzol (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **49**, 250). Geschwindigkeit der Bildung bei der Einw. von Sonnenlicht auf die Lösungen von 4-Chlor-benzophenon in Alkohol oder Isoamylalkohol: COHEN, *R.* **39**, 258. — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 172—178° (G., B.).

1.2-Dioxy-1.1.2.2-tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthan, Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthylenglykol, 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-benzpinakon $C_{26}H_{18}O_2Cl_4 = (C_6H_4Cl)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_4Cl)_2$ (H 1058; E I 523). Zur Bildung aus 4.4'-Dichlor-benzophenon bei der Einw. von Sonnenlicht auf die alkoh. Lösung (H 1058) vgl. COHEN, *R.* **39**, 258.

1.2-Dioxy-1.1.2.2-tetrakis-[2.4-dichlor-phenyl]-äthan, Tetrakis-[2.4-dichlor-phenyl]-äthylenglykol, 2.4.2'.4'.2''.4''.2'''.4'''-Oktachlor-benzpinakon $C_{26}H_{14}O_2Cl_8 = (C_6H_3Cl_2)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_3Cl_2)_2$ (E I 523). Zur Bildung bei der Reduktion von 2.4.2'.4'-Tetrachlor-benzophenon durch Einw. von Sonnenlicht auf die alkoh. Lösung vgl. COHEN, *R.* **39**, 258.

1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1.2-bis-[2-brom-phenyl]-äthan, α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-[2-brom-phenyl]-äthylenglykol, 2.2'-Dibrom-benzpinakon $C_{26}H_{20}O_2Br_2 = (C_6H_4Br)(C_6H_5)C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4Br)$ (E I 523). *B.* In sehr geringer Menge bei der Einw. von Magnesium + Magnesiumjodid auf 2-Brom-benzophenon in Äther + Benzol (GOMBERG, BAILAR, *Am. Soc.* **51**, 2231). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 2-Brom-benzoesäureäthylester in Äther bei 50° in Stickstoffatmosphäre bei Gegenwart von Magnesium (HATT, *Soc.* **1929**, 1627). — Krystalle (aus Chloroform und Aceton). F: 166° (H.).

1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1.2-bis-[3-brom-phenyl]-äthan, α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-[3-brom-phenyl]-äthylenglykol, 3.3'-Dibrom-benzpinakon $C_{26}H_{20}O_2Br_2 = (C_6H_4Br)(C_6H_5)C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4Br)$ (E I 523). *B.* Bei der Einw. von Magnesium + Magnesiumjodid auf 3-Brom-benzophenon in Äther + Benzol (GOMBERG, BAILAR, *Am. Soc.* **51**, 2231). — F: 147°.

1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1.2-bis-[4-brom-phenyl]-äthan, α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-[4-brom-phenyl]-äthylenglykol, 4.4'-Dibrom-benzpinakon $C_{26}H_{20}O_2Br_2 = (C_6H_4Br)(C_6H_5)C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4Br)$ (E I 524). *B.* Bei der Einw. von Magnesium + Magnesiumjodid auf 4-Brom-benzophenon in Äther + Benzol (GOMBERG, BAILAR, *Am. Soc.* **51**, 2231). Zur Bildung bei der photochemischen Reduktion von 4-Brom-benzophenon in Alkohol vgl. COHEN, *R.* **39**, 258; BÖESEKEN, *R.* **40**, 437. — F: 178° (G., B.). — Verhalten der roten Lösungen des Bis-magnesiumjodid-Salzes beim Verdünnen: G., B., *Am. Soc.* **51**, 2234.

1.2-Dioxy-1.2-bis-[4-chlor-phenyl]-1.2-bis-[4-brom-phenyl]-äthan, α.α'-Bis-[4-chlor-phenyl]-α.α'-bis-[4-brom-phenyl]-äthylenglykol, 4.4'-Dichlor-4''.4'''-dibrom-benzpinakon $C_{26}H_{18}O_2Cl_2Br_2 = (C_6H_4Cl)(C_6H_4Br)C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_4Cl)(C_6H_4Br)$. *B.* Beim Schütteln von 4'-Chlor-4-brom-benzophenon mit Magnesium + Magnesiumjodid in

Äther + Benzol (GOMBERG, BAILAR, *Am. Soc.* **51**, 2233). — Krystalle (aus Äther oder Aceton). F: 169°. — Verhalten der roten Lösungen des Bis-magnesiumjodid-Salzes beim Verdünnen· G., B., *Am. Soc.* **51**, 2234.

1.2-Dioxy-1.1.2.2-tetrakis-[3-brom-phenyl]-äthan, Tetrakis-[3-brom-phenyl]-äthylenglykol, 3.3'.3''.3'''-Tetrabrom-benzpinakon $C_{26}H_{18}O_2Br_4$ = $(C_6H_4Br)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_6H_4Br)_2$. *B.* Bei der Einw. von Magnesium + Magnesiumjodid auf 3.3'-Dibrom-benzophenon in Äther + Benzol (GOMBERG, BAILAR, *Am. Soc.* **51**, 2232). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 152—156°.

1.2-Dioxy-1.2-bis-[3-brom-phenyl]-1.2-bis-[4-brom-phenyl]-äthan, α.α'-Bis-[3-brom-phenyl]-α.α'-bis-[4-brom-phenyl]-äthylenglykol, 3.3'.4''.4'''-Tetrabrom-benzpinakon $C_{26}H_{18}O_2Br_4$ = $(C_6H_4Br)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_6H_4Br)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3.4'-Dibrom-benzophenon mit Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol auf 75° (GOMBERG, BAILAR, *Am. Soc.* **51**, 2232). — Krystalle. F: 160—163°.

1.2-Dioxy-1.1.2.2-tetrakis-[4-brom-phenyl]-äthan, Tetrakis-[4-brom-phenyl]-äthylenglykol, 4.4'.4''.4'''-Tetrabrom-benzpinakon $C_{26}H_{18}O_2Br_4$ = $(C_6H_4Br)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_6H_4Br)_2$. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-benzophenon bei der Einw. von Sonnenlicht auf die alkoh. Lösung (MONTAGNE, *R.* **43**, 640) oder beim Behandeln mit Magnesium + Magnesium-jodid in Äther + Benzol (GOMBERG, BAILAR, *Am. Soc.* **51**, 2232). — Krystalle mit 1 $C_4H_8O_2$ (aus Essigester), die im Trockenschrank bei 100° verwittern (M.). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 59; *C.* **1926** II, 200). Schmilzt lösungsmittelfrei bei 179—180° (korr.; Zers.) (M.; G., B.). — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine blaue Färbung (M.). Beim Aufbewahren mit Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur entsteht nach einigen Wochen 4.4'-Dibrom-benzophenon, bei jahrelangem Aufbewahren 4.4'.4''.4'''-Tetrabrom-benzpinakolin; bei 12-stdg. Erwärmen mit Acetylchlorid im Rohr auf dem Wasserbad erhält man diese beiden Verbindungen nebeneinander.

1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1.2-bis-[4-jod-phenyl]-äthan, α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-[4-jod-phenyl]-äthylenglykol, 4.4'-Dijod-benzpinakon $C_{26}H_{20}O_2I_2$=$(C_6H_4I)(C_6H_5)C(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4I)$ (E I 524). *B.* Neben 4-Jod-benzhydrol bei der Reduktion von 4-Jod-benzophenon mit amalgamiertem Aluminium in Alkohol (MONTAGNE, *R.* **39**, 355).

2. ***4'.4''-Dioxy-4-methyl-tetraphenylmethan*** $C_{26}H_{22}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenyl-p-tolyl-dichlormethan mit Phenol auf dem Wasserbad (HAHN, *Am. Soc.* **43**, 178). — Wurde nicht rein erhalten. Weinrotes Pulver. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

3. ***1.2-Dioxy-1.2-dibenzyl-acenaphthen, 1.2-Dibenzyl-acenaphthylenglykol*** $C_{26}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Acenaphthenchinon mit Benzylmagnesiumbromid in Äther (MAXIM, *Bl.* [4] **45**, 1147). — Nadeln (aus Benzol). F: 174°. Löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen in Eisessig entsteht 9.10-Dibenzyliden-acenaphthen.

$C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$
$C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$

4. ***1.2-Dioxy-1.2-di-o-tolyl-acenaphthen, 1.2-Di-o-tolyl-acenaphthylenglykol*** $C_{26}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Acenaphthenchinon mit o-Tolylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (CLAR, WALLENSTEIN, AVENARIUS, *B.* **62**, 954). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Liefert bei kurzem Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig 1.8-Di-o-toluyl-naphthalin.

$C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$
$C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$

4. Dioxy-Verbindungen $C_{27}H_{24}O_2$.

1. ***1.1-Diphenyl-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-propan*** $C_{27}H_{24}O_2$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$.

1.1-Diphenyl-3.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{29}H_{28}O_2$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-γ.γ-bis-[4-methoxy-phenyl]-allen beim Behandeln mit Natrium in siedendem Alkohol (ZIEGLER, *A.* **434**, 72). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86—88°.

2. ***1.3-Diphenyl-2.2-bis-[4-oxy-phenyl]-propan, Bis-[4-oxy-phenyl]-dibenzyl-methan*** $C_{27}H_{24}O_2$ = $(C_6H_5\cdot CH_2)_2C(C_6H_4\cdot OH)_2$ (H 1059). Zur Bildung aus Phenol, Dibenzylketon und etwas konz. Schwefelsäure vgl. Chem. Fabr. ALBERT, D.R.P. 494778; *C.* **1930** II, 1291; *Frdl.* **16**, 1983. — Krystalle. F: 191°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Benzol.

3. ***1.2-Dioxy-1.1.2.3-tetraphenyl-propan***, ***α.α.α'-Triphenyl-α'-benzyl-äthylenglykol*** $C_{27}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (E I 524). Krystalle (aus Benzin). F: 139° (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 262). — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid α.α.α.α'-Tetraphenyl-aceton, 1.2.2.3-Tetraphenyl-propanon-(1) und sehr geringe Mengen einer Verbindung $C_{27}H_{22}O$ (Nadeln, F: 126—127°), die vielleicht als 2-Oxy-1.1.2-triphenyl-hydrinden aufzufassen ist.

4. ***1.2-Dioxy-1.1.3.3-tetraphenyl-propan***, ***α.α-Diphenyl-α'-benzhydryl-äthylenglykol*** $C_{27}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus Benzhydryl-glykolsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (LÉVY, *Bl.* [4] **39**, 71). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110—111°. — Liefert beim Behandeln mit verdünnter oder konzentrierter Schwefelsäure α.α.α'.α'-Tetraphenyl-aceton.

5. ***4.4' (oder 2.2')-Dioxy-2.2' (oder 4.4')-dimethyl-tetraphenylmethan*** $C_{27}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C[C_6H_3(CH_3)(OH)]_2$. *B.* Bei mehrwöchigem Erhitzen von m-Kresol mit Benzophenonchlorid auf 120° (MACKENZIE, *Soc.* **121**, 1698). — Krystalle (aus Petroläther). F: 234°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

6. ***6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-tetraphenylmethan*** $C_{27}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C[C_6H_3(CH_3)(OH)]_2$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von p-Kresol auf Benzophenonchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (MACKENZIE, *Soc.* **121**, 1698). — Krystalle (aus Petroläther + Äther). F: 126°.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{28}H_{26}O_2$.

1. ***1.4-Dioxy-1.1.4.4-tetraphenyl-butan***, ***1.1.4.4-Tetraphenyl-butandiol-(1.4)***, ***α.α.α'.α'-Tetraphenyl-tetramethylenglykol*** $C_{28}H_{26}O_2 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$ (H 1059). *B.* Durch Hydrierung von niedrigerschmelzendem und höherschmelzendem 1.1.4.4-Tetraphenyl-buten-(2)-diol-(1.4) (SALKIND, TETERIN, *B.* **62**, 1750; Ж. **61**, 1753, 1757) oder von 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-(2)-diol-(1.4) (WIELAND, KLOSS, *A.* **470**, 215) mit kolloidalem Palladium in Alkohol. Aus 1.4-Dinatrium-1.1.4.4-tetraphenyl-butan in Äther und einer Lösung von Nitrosylchlorid in Benzol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 31). — F: 206° (W., K.), 204° (SCH., B.). In 100 g Benzol lösen sich 0,035 g, in 100 g absol. Alkohol 0,45 g (S., T., *B.* **62**, 1746). — Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Eisessig entsteht 1.1.4.4-Tetraphenyl-butan (W., K.). Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform 2.2.5.5-Tetraphenyl-tetrahydrofuran und 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-(1.3) (S., T., *B.* **62**, 1748; Ж. **61**, 1754); letztgenannte Verbindung bildet sich auch beim Kochen von 1.1.4.4-Tetraphenyl-butandiol-(1.4) mit konz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure in Eisessig oder beim Behandeln mit Thionylchlorid in Chloroform (WITTIG, v. LUPIN, *B.* **61**, 1631).

1.4-Diäthoxy-1.1.4.4-tetraphenyl-butan $C_{32}H_{34}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.4-Diäthoxy-1.1.4.4-tetraphenyl-butin-(2) durch Reduktion mit Natrium in Isoamylalkohol (ARBUSOW, Ж. **53**, 295; *C.* **1923** III, 1015). — Dickes Öl. — Zersetzt sich bei der Destillation unter 27 mm Druck unter Bildung eines bei 96—98° schmelzenden Kohlenwasserstoffs. Liefert beim Kochen mit Eisessig und Salzsäure (D: 1,19) 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-(1.3).

2.3-Dichlor-1.4-dimethoxy-1.1.4.4-tetraphenyl-butan $C_{30}H_{28}O_2Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlor in eine Suspension von 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-(1.3) und verreibt das Reaktionsprodukt mit Methanol (WITTIG, v. LUPIN, *B.* **61**, 1631). — Blättchen (aus Aceton). F: 183° (Zers.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 2-Chlor-1.1.4.4-tetraphenyl-butadien-(1.3) über. Bei der Einw. von Chromtrioxyd in siedendem Eisessig erhält man 3.4-Dichlor-2.2.5.5-tetraphenyl-tetrahydrofuran. Die Reduktion mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol ergibt 1.1.4.4-Tetraphenyl-butan.

2. ***1.4-Dioxy-1.2.3.4-tetraphenyl-butan***, ***1.2.3.4-Tetraphenyl-butandiol-(1.4)***, ***α.β.α'.β'-Tetraphenyl-tetramethylenglykol*** $C_{28}H_{26}O_2 = HO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 1.4-Diamino-1.2.3.4-tetraphenyl-butan mit Stickoxyden in Eisessig bei 60—70° (ECTORS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **9**, 501; *C.* **1924** I, 913). — F: 61°.

3. ***2.3-Dioxy-1.2.3.4-tetraphenyl-butan***, ***1.2.3.4-Tetraphenyl-butandiol-(2.3)***, ***α.α'-Diphenyl-α.α'-dibenzyl-äthylenglykol***, ***Desoxybenzoinpinakon*** $C_{28}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form, α-Desoxybenzoinpinakon (H 1059; E I 525). *B.* Neben β-Desoxybenzoinpinakon und anderen Produkten bei der Behandlung von Benzil mit 2 Mol Benzylmagnesiumchlorid in Äther (BANÚS, VILA, *An. Soc. españ.* **19**, 339; *C.* **1924** I, 1526; vgl. E I 525). Über Bildung neben β-Desoxybenzoinpinakon und anderen Produkten

bei der elektrolytischen Reduktion von β-Benzildioxim in heißer wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure vgl. ISHIBASHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **8**, 387; *C.* **1926** I, 1794; vgl. a. I., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 7 [1923], 41. — Prismen (aus Benzol). Rhombisch (PARDILLO bei B., V.). F: 215—216° (B., V.). Schwer löslich in Äther, Benzol, Phenol und Eisessig, leichter in Äthylenchlorid (B., V.). Löst sich langsam in konz. Schwefelsäure; die Lösung wird beim Erwärmen gelblich (B., V.).

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Desoxybenzoinpinakon (H 1059; E I 525). *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Monoklin (PARDILLO bei BANÚS, VILA, *An. Soc. españ.* **19**, 341; *C.* **1924** I, 1526). F: 172—173° (B., V.). Leichter löslich in organischen Lösungsmitteln als die α-Form; löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher, beim Erhitzen mit gelber Farbe (B., V.).

4. ***1.4-Dioxy-2.2.3.3-tetraphenyl-butan, 2.2.3.3-Tetraphenyl-butandiol-(1.4), β.β.β'.β'-Tetraphenyl-tetramethylenglykol*** $C_{28}H_{26}O_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Paraformaldehyd auf 1.2-Dinatrium-1.1.2.2-tetraphenyl-äthan in trocknem Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 18). — Nadeln (aus Eisessig). F: 187°. Leicht löslich in Aceton, Methanol und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol.

5. ***1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1.2-di-o-tolyl-äthan, 1.2-Diphenyl-1.2-di-o-tolyl-äthandiol-(1.2), α.α'-Diphenyl-α.α'-di-o-tolyl-äthylenglykol, 2.2'-Dimethyl-benzpinakon*** $C_{28}H_{26}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (E I 525). *B.* Neben geringeren Mengen 2-Methyl-triphenylcarbinol bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf o-Toluylsäureäthylester in Äther bei Gegenwart von Magnesium (BOYD, HATT, *Soc.* **1927**, 905). — Nadeln (aus verd. Alkohol, Benzol oder Eisessig). F: 160° (B., H.). — Liefert beim Erhitzen auf 120—125° oder beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 2-Methyl-benzhydrol und 2-Methyl-benzophenon (B., H.). Beim Kochen mit Jod in Eisessig entsteht 2-Oxo-1.1-diphenyl-1.2-di-o-tolyl-äthan (H., *Soc.* **1929**, 1632).

6. ***1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1.2-di-m-tolyl-äthan, 1.2-Diphenyl-1.2-di-m-tolyl-äthandiol-(1.2), α.α'-Diphenyl-α.α'-di-m-tolyl-äthylenglykol, 3.3'-Dimethyl-benzpinakon*** $C_{28}H_{26}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (E I 525). Geschwindigkeit der Bildung bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine alkoh. Lösung von 3-Methyl-benzophenon: COHEN, *R.* **39**, 258.

7. ***1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1.2-di-p-tolyl-äthan, 1.2-Diphenyl-1.2-di-p-tolyl-äthandiol-(1.2), α.α'-Diphenyl-α.α'-di-p-tolyl-äthylenglykol, 4.4'-Dimethyl-benzpinakon*** $C_{28}H_{26}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 1060; E I 525). *B.* Bei der Reduktion von 4-Methyl-benzophenon mit Magnesium + Magnesiumjodid in Benzol + Äther (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **49**, 249). Geschwindigkeit der Bildung bei der Einw. von Sonnenlicht auf Lösungen von 4-Methyl-benzophenon in Alkohol oder Isoamylalkohol: COHEN, *R.* **39**, 258. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf p-Toluylsäureäthylester in Äther bei Gegenwart von Magnesium (HATT, *Soc.* **1929**, 1630). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 162—163° (H.), 173—175° (Zers.) (G., B.); bei langsamem Erhitzen werden niedrigere Schmelz- bzw. Zersetzungsprodukte beobachtet (G., B.). — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig in Gegenwart von Jod eine Verbindung vom Schmelzpunkt 114—116° (G., B.).

E I 525, Z. 19 v. u. statt „R. **38**, *110“ lies „R.* **38**, *118“.*

1.2-Dioxy-1.2-bis-[2-chlor-phenyl]-1.2-di-p-tolyl-äthan, α.α'-Bis-[2-chlor-phenyl]-α.α'-di-p-tolyl-äthylenglykol $C_{28}H_{24}O_2Cl_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_4Cl)(OH)\cdot C(C_6H_4Cl)(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (E I 525). Geschwindigkeit der Bildung bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine alkoh. Lösung von 2'-Chlor-4-methyl-benzophenon: COHEN, *R.* **39**, 258.

1.2-Dioxy-1.2-bis-[4-chlor-phenyl]-1.2-di-p-tolyl-äthan, α.α'-Bis-[4-chlor-phenyl]-α.α'-di-p-tolyl-äthylenglykol $C_{28}H_{24}O_2Cl_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_4Cl)(OH)\cdot C(C_6H_4Cl)(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (E I 525). Geschwindigkeit der Bildung bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine alkoh. Lösung von 4'-Chlor-4-methyl-benzophenon: COHEN, *R.* **39**, 258.

8. ***10.10'-Dioxy-1.2.3.4.1'.2'.3'.4'-oktahydro-dianthranyl-(9.9')***, Ditetrahydrodianthranol $C_{28}H_{26}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen von schwach angesäuerten alkoholischen Lösungen von 1.2.3.4-Tetrahydro-anthranol mit 1 Mol Isoamylnitrit oder Natriumnitrit, neben anderen Produkten (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2677). — F: 167°. Sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Alkalien.

6. Dioxy-Verbindungen $C_{30}H_{30}O_2$.

1. ***1.2-Dioxy-1.1.2.2-tetra-o-tolyl-äthan, 1.1.2.2-Tetra-o-tolyl-äthandiol-(1.2), α.α.α′.α′-Tetra-o-tolyl-äthylenglykol, 2.2′.2″.2‴-Tetramethylbenzpinakon,*** Tetra-o-tolylpinakol $C_{30}H_{30}O_2 = HO\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von o-Tolylmagnesiumbromid und o-Toluylsäureäthylester bei Gegenwart von Magnesium in Äther in Stickstoffatmosphäre (Boyd, Hatt, *Soc.* **1927**, 908). — Krystalle (aus Benzol). F: 158° (Zers.). Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Petroläther.

2. ***1.2-Dioxy-1.2-di-o-tolyl-1.2-di-p-tolyl-äthan, 1.2-Di-o-tolyl-1.2-di-p-tolyl-äthandiol-(1.2), α.α′-Di-o-tolyl-α.α′-di-p-tolyl-äthylenglykol, 2.2′.4″.4‴-Tetramethyl-benzpinakon*** $C_{30}H_{30}O_2$ = $\frac{CH_3{}^4\cdot C_6H_4}{CH_3{}^2\cdot C_6H_4}$>C(OH)·C(OH)<$\frac{C_6H_4\cdot CH_3{}^4}{C_6H_4\cdot CH_3{}^2}$. *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von p-Tolylmagnesiumbromid auf o-Toluylsäureäthylester in Äther bei Gegenwart von Magnesium und Magnesiumjodid (Hatt, *Soc.* **1929**, 1631). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 174° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf 145° und nachfolgenden Reduzieren mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge 2.4′-Dimethyl-benzhydrol.

3. ***1.2-Dioxy-1.1.2.2-tetra-p-tolyl-äthan, 1.1.2.2-Tetra-p-tolyl-äthandiol-(1.2), α.α.α′.α′-Tetra-p-tolyl-äthylenglykol, 4.4′.4″.4‴-Tetramethylbenzpinakon*** $C_{30}H_{30}O_2 = HO\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot OH$ (E I 526). *B.* Bei der Reduktion von 4.4′-Dimethyl-benzophenon in Benzol + Äther mit Magnesium + Magnesiumjodid (Gomberg, Bachmann, *Am. Soc.* **49**, 249). Geschwindigkeit der Bildung bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine alkoh. Lösung von 4.4′-Dimethyl-benzophenon: Cohen, *R.* **39**, 258. — Prismen (aus Chloroform). F: 183—184°; zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 175—177° (Go., B.). — Wird von amalgamiertem Zink und Chlorwasserstoff in alkoh. Lösung zu Tetra-p-tolyl-äthylen reduziert (Gilman, Flick, *R.* **48**, 462).

4. ***4.4′-Bis-[α-oxy-α-phenyl-äthyl]-dibenzyl, 4.4′-Äthylen-bis-[α-methylbenzhydrol]*** $C_{30}H_{30}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.4′-Dibenzoyl-dibenzyl und Methylmagnesiumjodid in Äther (Wittig, Leo, *B.* **61**, 861). — Krystalle. F: 113—114,5°. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig 4.4′-Bis-[α-phenylvinyl]-dibenzyl.

Dimethyläther, 4.4′-Bis-[α-methoxy-α-phenyl-äthyl]-dibenzyl $C_{32}H_{34}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf 4.4′-Bis-[α-oxy-α-phenyl-äthyl]-dibenzyl (Wittig, Leo, *B.* **61**, 861). — Blättchen. F: 144—148°. — Gibt beim Schütteln mit flüssiger Natrium-Kalium-Legierung in Dioxan unter Stickstoff und Behandeln der erhaltenen Kaliumverbindung mit Alkohol 4.4′-Di-α-phenäthyl-dibenzyl. Beim Erhitzen mit Eisessig entsteht 4.4′-Bis-[α-phenylvinyl]-dibenzyl.

7. Dioxy-Verbindungen $C_{32}H_{34}O_2$.

1. ***1.8-Dioxy-1.1.8.8-tetraphenyl-octan, 1.1.8.8-Tetraphenyl-octandiol-(1.8), α.α.α′.α′-Tetraphenyl-oktamethylenglykol*** $C_{32}H_{34}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot[CH_2]_6\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Korksäurediäthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (Godchot, *C. r.* **171**, 798). — Tafeln. F: ca. 112—113°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe fluorescierende Lösung. — Beim Kochen mit Eisessig entsteht 1.1.8.8-Tetraphenyl-octadien-(1.7).

2. ***4.4′-Dioxy-3.3′-dicyclohexyl-dinaphthyl-(1.1′),*** Biscyclohexylnaphthalinhydrolignon $C_{32}H_{34}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Cyclohexyl-naphthol-(1) beim Aufbewahren der Lösung in Hexahydrotoluol an der Luft (Alberti, *A.* **450**, 311). Bei der Reduktion von Bis-[3-cyclohexyl-naphthalin-(1)]-lignon (Syst. Nr. 687) mit Zinkstaub und Eisessig (A.). — Krystalle. F: ca. 216—218°. Schwer löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Hexahydrotoluol. — Oxydiert sich leicht zu Bis-[3-cyclohexyl-naphthalin-(1)]-lignon.

OH
$\cdot C_6H_{11}$
$\cdot C_6H_{11}$
OH

8. 1.9-Dioxy-1.1.9.9-tetraphenyl-nonan, 1.1.9.9-Tetraphenyl-nonandiol-(1.9), α.α.α′.α′-Tetraphenyl-nonamethylenglykol

$C_{33}H_{36}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Azelainsäurediäthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (Godchot, *C. r.* **171**, 798). — Nadeln. F: 136°. Löslich in warmem Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

9. 1.10-Dioxy-1.1.10.10-tetraphenyl-decan, 1.1.10.10-Tetraphenyl-decan-diol-(1.10), α.α.α'.α'-Tetraphenyl-dekamethylenglykol $C_{34}H_{38}O_2$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Sebacinsäurediäthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (GODCHOT, *C. r.* **171**, 798). — Nadeln. F: 131—132°. Löslich in heißem Methanol und Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die an der Luft in Grün übergeht.

18. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{26}H_{20}O_2$.

1. ***α.β-Diphenyl-α.β-bis-[4-oxy-phenyl]-äthylen, 4.4'-Dioxy-α.α'-diphenyl-stilben*** $C_{26}H_{20}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α.β-Diphenyl-α.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{28}H_{24}O_2$=$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht in geringer Menge aus α.β-Diphenyl-β.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylalkohol beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure oder bei der Destillation im Vakuum in Gegenwart einer Spur Schwefelsäure (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 897). — Krystalle (aus Essigester). F: 191—192°.

2. ***α.α-Diphenyl-β.β-bis-[4-oxy-phenyl]-äthylen, asymm. 4.4'-Dioxy-tetraphenyläthylen*** $C_{26}H_{20}O_2$ = $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_4\cdot OH)_2$.

α.α-Diphenyl-β.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{28}H_{24}O_2$ = $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ (E I 526). *B.* Beim Erhitzen von α.β-Diphenyl-β.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylalkohol mit 50%iger Schwefelsäure (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 899). — Krystalle (aus Essigester). F: 153—154°. Sehr leicht löslich in Benzol und Essigester, ziemlich schwer in Methanol und Alkohol. — Die Lösung in Chloroform addiert Brom.

3. ***2.6- und 2.7-Dioxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen*** $C_{26}H_{20}O_2$, Formel I und II. *B.* Ein Gemisch von 2.6- und 2.7-Dioxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen entsteht beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen Phenol und Benzaldehyd mit konz. Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 100° (HINSBERG, *B.* **62**, 419). — Krystalle. Sintert bei ca. 250° unter Dunkelfärbung. Löslich in Alkohol und Eisessig. — Oxydiert sich bei längerem Aufbewahren an der Luft oder beim Umkrystallisieren unter Dunkelfärbung. Die alkal. Lösung gibt mit Kaliumferricyanid einen braunroten Niederschlag.

I. [Strukturformel: HO, CH, C_6H_5, CH, C_6H_5, OH] II. [Strukturformel: HO, CH, C_6H_5, CH, C_6H_5, OH]

Diacetat $C_{30}H_{24}O_4$ = $(C_6H_5)_2C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Undeutlich krystallinisch (aus Eisessig + Methanol). F: 202° (HINSBERG, *B.* **62**, 420). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig. — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumdichromat in Eisessig 2.6- und 2.7-Diacetoxy-9.10-diphenyl-anthracen (S. 1044).

4. ***9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen***[1]) $C_{26}H_{20}O_2$ = $C_6H_4{<}{C(C_6H_5)(OH) \atop C(C_6H_5)(OH)}{>}C_6H_4$ (H 1061; E I 526). *B.* Durch Kochen von 9.10-Dichlor-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen mit Wasser (INGOLD, MARSHALL, *Soc.* **1926**, 3083). Aus 9.10-Diphenyl-anthracen bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Silberoxyd in Xylol und mit Wasser, wahrscheinlich auch beim Erhitzen an der Luft (I., MA., *Soc.* **1926**, 3084). Zur Bildung aus Anthrachinon und Phenylmagnesiumbromid vgl. I., MA., *Soc.* **1926**, 3083; BARNETT, COOK, WILTSHIRE, *Soc.* **1927**, 1727. — F: 260—263° (B., C., W.), 252—254° (I., MA.), 240—241° (KEHRMANN, MONNIER, RAMM, *B.* **56**, 173). — Geht in 9.10-Diphenyl-anthracen über beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig, beim Sättigen einer Lösung in Eisessig mit Bromwasserstoff bei 60° (I., MA.) sowie beim Lösen in konz. Schwefelsäure; bei letztgenannter Reaktion erhält man daneben Anthrachinon und eine rotgelbe Verbindung (K., Mo., RA.).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] wurde ein **stereoisomeres 9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen** aufgefunden (DUFRAISSE, LE BRAS, *Bl.* [5] **4** [1937], 1042; KOELSCH, *J. org. Chem.* **3**, 460; *C.* **1939** I, 2961; vgl. WILLEMART, *Bl.* [5] **9** [1942], 84); F: 183—185° (K.); schmilzt gegen 185°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 195—196° (D., LE B.).

Monomethyläther, 9-Oxy-10-methoxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen $C_{27}H_{22}O_2$ $= C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_5)(OH) \\ C(C_6H_5)(O \cdot CH_3) \end{matrix} > C_6H_4$ (H 1062). Zur Bildung aus dem Monomethyläther des Phenyloxanthranols und Phenylmagnesiumbromid vgl. SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 151. — Krystalle (aus Essigester). F: 244°. Die Lösungen in Essigester und Chloroform fluorescieren schwach, die in Benzol und besonders in Äther stark. — Liefert beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure 9.10-Diphenyl-anthracen (SCH., B., *A.* **463**, 152). Die beim Behandeln mit Natrium in Äther entstehende Natriumverbindung gibt bei der Einw. von Methyljodid 10-Oxy-9-methyl-9.10-diphenyl-dihydroanthracen (SCH., B., *A.* **463**, 277).

Dimethyläther, 9.10-Dimethoxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen $C_{28}H_{24}O_2$ $= C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_5)(O \cdot CH_3) \\ C(C_6H_5)(O \cdot CH_3) \end{matrix} > C_6H_4$. *B.* Durch Zusatz von konz. Salzsäure zu einer methylalkoholischen Lösung des Monomethyläthers (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 159). — Krystalle (aus Anisol). Schmilzt oberhalb 300°.

2-Chlor-9.10-dioxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen $C_{26}H_{19}O_2Cl$, Formel I. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 2-Chlor-anthrachinon in Äther (INGOLD, MARSHALL, *Soc.* **1926**, 3087). — Krystalle (aus Toluol + Ligroin). F: 220—221°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig 2-Chlor-9.10-diphenyl-anthracen.

1.5-Dichlor-9.10-dioxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen $C_{26}H_{18}O_2Cl_2$, Formel II. *B.* Durch Oxydation von 1.5-Dichlor-9.10-diphenyl-anthracen mit Natriumdichromat in siedendem Eisessig (BARNETT, COOK, WILTSHIRE, *Soc.* **1927**, 1732). Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 1.5-Dichlor-anthrachinon in Äther (B., C., W., *Soc.* **1927**, 1728). —

I. [Strukturformel: C(C₆H₅)(OH), C(C₆H₅)(OH), Cl] II. [Strukturformel: C(C₆H₅)(OH), C(C₆H₅)(OH), Cl, Cl] III. [Strukturformel: C(C₆H₅)(OH), C(C₆H₅)(OH), Br]

Krystallines Pulver (aus Xylol oder Nitrobenzol). F: 320° (Rotfärbung). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe. — Oxydiert sich an der Luft zu 1.5-Dichlor-anthrachinon. Ist gegen längeres Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure selbst bei Zusatz von Salzsäure beständig. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung in siedendem Tetralin entsteht 1.5.9.10-Tetrachlor-9.10-diphenyl-dihydroanthracen.

9.10-Dioxy-9.10-bis-[4-chlor-phenyl]-dihydroanthracen $C_{26}H_{18}O_2Cl_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_4Cl)(OH) \\ C(C_6H_4Cl)(OH) \end{matrix} > C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von 4-Chlor-phenylmagnesiumjodid auf Anthrachinon in Äther (INGOLD, MARSHALL, *Soc.* **1926**, 3085). — Nadeln. F: 267° (Zers.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig 9.10-Bis-[4-chlor-phenyl]-anthracen.

2-Brom-9.10-dioxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen $C_{26}H_{19}O_2Br$, Formel III. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 2-Brom-anthrachinon in Äther (INGOLD, MARSHALL, *Soc.* **1926**, 3087). — Nadeln (aus Aceton). F: 206—209°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig 2-Brom-9.10-diphenyl-anthracen. Beim Behandeln der Lösung in siedendem Eisessig mit Chlorwasserstoff entsteht hauptsächlich 2-Chlor-9.10-diphenyl-anthracen neben bromfreien, chlorhaltigen Nadeln vom Schmelzpunkt 294—295° (I., M., *Soc.* **1926**, 3088).

9.10-Dioxy-9.10-bis-[4-brom-phenyl]-dihydroanthracen $C_{26}H_{18}O_2Br_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_4Br)(OH) \\ C(C_6H_4Br)(OH) \end{matrix} > C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von 4-Brom-phenylmagnesiumjodid auf Anthrachinon in Äther (INGOLD, MARSHALL, *Soc.* **1926**, 3086). — Nadeln (aus Xylol oder Essigester + Ligroin). F: 273—274°. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig entsteht 9.10-Bis-[4-brom-phenyl]-anthracen. Kurzes Einleiten von Chlorwasserstoff in eine heiße Lösung in Eisessig ergibt 9.10-Dichlor-9.10-bis-[4-brom-phenyl]-dihydroanthracen; bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff und folgendem Erhitzen bilden sich daneben 9.10-Bis-[4-chlor-phenyl]-anthracen und andere Produkte.

5. ***9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-phenanthren*** $C_{26}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: C(C₆H₅)·OH, C(C₆H₅)·OH]

a) Höherschmelzende Form (H 1062). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 2.2′-Dibenzoyl-diphenyl in Äther (TSCHITSCHIBABIN, SSERGEJEW, *B.* **59**, 658). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202—204°.

b) Niedrigerschmelzende Form (H 1062). Zur Bildung aus Phenanthrenchinon und Phenylmagnesiumbromid in Äther vgl. TSCHITSCHIBABIN, SSERGEJEW, *B.* **59**, 657; SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 209. — Krystalle (aus Äther + Alkohol oder aus Benzin). F: 178—179° (TSCH., Ss.), 180° (SCH., B.). Unlöslich in Wasser (TSCH., Ss.).

2. Dioxy-Verbindungen $C_{27}H_{22}O_2$.

1. ***9.10-Dioxy-9-phenyl-10-benzyl-dihydroanthracen*** $C_{27}H_{22}O_2$ = $C_6H_4{<}{C(C_6H_5)(OH) \atop C(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)}{>}C_6H_4$.

10-Oxy-9-methoxy-9-phenyl-10-benzyl-dihydroanthracen $C_{28}H_{24}O_2$ = $C_6H_4{<}{C(C_6H_5)(O\cdot CH_3) \atop C(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)}{>}C_6H_4$. *B.* Aus 10-Methoxy-10-phenyl-anthron-(9) und Benzylmagnesiumchlorid in siedendem Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 278). — Nadeln (aus Benzin). F: 151°. Färbt konz. Schwefelsäure tiefgrün. — Liefert beim Kochen mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in Eisessig 9-Phenyl-10-benzyl-anthracen.

2. ***9.10-Dioxy-9-phenyl-10-o-tolyl-dihydroanthracen*** $C_{27}H_{22}O_2$ = $C_6H_4{<}{C(C_6H_5)(OH) \atop C(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)}{>}C_6H_4$.

10-Oxy-9-methoxy-9-phenyl-10-o-tolyl-dihydroanthracen $C_{28}H_{24}O_2$ = $C_6H_4{<}{C(C_6H_5)(O\cdot CH_3) \atop C(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)}{>}C_6H_4$. *B.* Aus 10-Methoxy-10-phenyl-anthron-(9) und o-Tolylmagnesiumbromid in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 186). — Nadeln (aus Benzin). F: 168°. Färbt konz. Schwefelsäure schwach grünstichig blau. — Liefert beim Kochen mit Natriumformiat und wasserfreier Ameisensäure 9-Phenyl-10-o-tolyl-anthracen.

3. ***9.10-Dioxy-9-phenyl-10-m-tolyl-dihydroanthracen*** $C_{27}H_{22}O_2$ = $C_6H_4{<}{C(C_6H_5)(OH) \atop C(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)}{>}C_6H_4$.

10-Oxy-9-methoxy-9-phenyl-10-m-tolyl-dihydroanthracen $C_{28}H_{24}O_2$ = $C_6H_4{<}{C(C_6H_5)(O\cdot CH_3) \atop C(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)}{>}C_6H_4$. *B.* Aus 10-Methoxy-10-phenyl-anthron-(9) und m-Tolylmagnesiumbromid in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 187). — Krystalle (aus Aceton). F: 209—210°. Leicht löslich in Essigester, Propylalkohol und Benzol, unlöslich in Benzin. — Liefert beim Kochen mit Natriumformiat und wasserfreier Ameisensäure 9-Phenyl-10-m-tolyl-anthracen.

4. ***9.10-Dioxy-1-methyl-9.10-diphenyl-dihydroanthracen*** $C_{27}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methyl-anthrachinon in Benzol und Phenylmagnesiumbromid in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 184). — Krystalle (aus Essigester). F: 236°. Färbt konz. Schwefelsäure indigoblau. — Liefert beim Kochen mit Natriumformiat und wasserfreier Ameisensäure 1-Methyl-9.10-diphenyl-anthracen.

CH_3
$C(C_6H_5)(OH)$
$C(C_6H_5)(OH)$

5. ***9.10-Dioxy-2-methyl-9.10-diphenyl-dihydroanthracen*** $C_{27}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 1062). Zur Bildung aus 2-Methyl-anthrachinon und Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol vgl. SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 185. — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Aceton). F: 238°. — Gibt beim Kochen mit Zink in Eisessig 2-Methyl-9.10-diphenyl-anthracen.

$C(C_6H_5)(OH)$
CH_3
$C(C_6H_5)(OH)$

3. Dioxy-Verbindungen $C_{28}H_{24}O_2$.

1. ***1.4-Dioxy-1.1.4.4-tetraphenyl-buten-(2), 1.1.4.4-Tetraphenyl-buten-(2)-diol-(1.4), α.β-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-äthylen*** $C_{28}H_{24}O_2$ = $HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. Zur Konfiguration der beiden unten beschriebenen Stereoisomeren vgl. SALKIND, *B.* **60**, 1128; OTT, *B.* **61**, 2122; SA., TETERIN, *B.* **62**, 1748; Ж. **61**, 1754; PAAL, SCHIEDEWITZ, *B.* **63** [1930], 768.

a) Niedrigerschmelzende Form, α-Form. *B.* Neben der höherschmelzenden Form bei der Hydrierung von 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-(2)-diol-(1.4) mit kolloidalem Palladium in Alkohol bis zur Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff (SALKIND, *B.* **60**, 1129; SA., TETERIN, *B.* **62**, 1748) oder mit Nickel-Tierkohle in Methanol (OTT, SCHRÖTER, *B.* **60**, 637). — Lösungsmittelfreie Prismen (aus Ligroin), F: 97,5°; an der Luft verwitternde Krystalle mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol), F: 76°; acetonhaltige Krystalle (aus Aceton), F: 71° (SA., *B.* **60**,

1129); trikline Prismen mit 1 CH_4O (aus Methanol), wird auf dem Wasserbad methanolfrei und schmilzt dann bei 98° (OTT, SCH.; vgl. STEINWACHS, *B.* **60**, 637). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; ist in Benzol und Aceton leichter löslich als das höherschmelzende Stereoisomere (SA.). —Spaltet beim Erhitzen auf 200—210°, am besten in Gegenwart von Jod oder beim Kochen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat Wasser ab unter Bildung von 2.2.5.5-Tetraphenyl-2.5-dihydro-furan (SALKIND, *B.* **60**, 1130). Die Oxydation mit Permanganat in Aceton ergibt Benzophenon und Benzilsäure (SA.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol 1.1.4.4-Tetraphenyl-butandiol-(1.4) (SA., TETERIN, *B.* **62**, 1750; Ж. **61**, 1757). Beim Behandeln mit wenig Brom in Chloroform entsteht ausschließlich 2.2.5.5-Tetraphenyl-2.5-dihydro-furan; bei Anwendung größerer Mengen und konz. Brom-Lösungen wird Diphenyl-bis-[4-brom-phenyl]-furan (Dibromlepiden; Syst. Nr. 2377) gebildet; die Einw. von Brom in konz. Chloroform-Lösung bei 0° ergibt ein orangefarbenes unbeständiges Dibromid des 3.4.5-Tribrom-2.2.4.5-tetraphenyl-tetrahydrofurans (s. nebenstehende Formel) (SA., TE., *B.* **62**, 1749; Ж. **61**, 1755; *J. pr.* [2] **133** [1932], 196). — Färbt konz. Schwefelsäure zuerst rot, dann violett, blau und grün (SA., *B.* **60**, 1128).

$$\begin{array}{l} BrHC\text{——}CBr\cdot C_6H_5 \\ (C_6H_5)_2C\text{—}O\text{—}CBr\cdot C_6H_5 \end{array}$$

b) Höherschmelzende Form, β-Form. *B.* s. S. 1042 bei der niedrigerschmelzenden Form. — Krystalle (aus Benzol oder Aceton). F: 195—196° (SALKIND, *B.* **60**, 1130). 100 g Benzol lösen bei 24° 0,0179 g, 100 g absol. Alkohol 0,959 g (S.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton Benzophenon und Benzilsäure (S.), bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol 1.1.4.4-Tetraphenyl-butandiol-(1.4) (S., TETERIN, *B.* **62**, 1750; Ж. **61**, 1757). Beim Kochen mit Alkohol und etwas Jod entstehen Prismen vom Schmelzpunkt 121°, wahrscheinlich 1.1.4.4-Tetraphenyl-buten-(2)-diol-(1.4)-diäthyläther $C_{32}H_{32}O_2$ (S.).

2. ***9.10-Dioxy-9.10-di-o-tolyl-dihydroanthracen*** $C_{28}H_{24}O_2$ = $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)\\C(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)\end{smallmatrix}>C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon und o-Tolylmagnesiumbromid in Benzol + Äther auf dem Wasserbad (BRAND, LUDWIG, BERLIN, *J. pr.* [2] **110**, 35). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 285° (Zers.). Fluoresciert in Benzol- oder Eisessig-Lösung stark. Wird von konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe aufgenommen. — Bleibt beim Kochen mit Eisessig unverändert.

3. ***9.10-Dioxy-9.10-di-p-tolyl-dihydroanthracen*** $C_{28}H_{24}O_2$ = $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)\\C(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)\end{smallmatrix}>C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon und p-Tolylmagnesiumjodid in Äther in Gegenwart einer Spur Jod (INGOLD, MARSHALL, *Soc.* **1926**, 3085). — Nadeln (aus Aceton, Alkohol oder Pyridin). F: 275°. Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber, in Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig 9.10-Di-p-tolyl-anthracen.

4. ***4.8- und 4.5-Dioxy-1.5- und 1.8-dimethyl-9.10-diphenyl-dihydroanthracen*** $C_{28}H_{24}O_2$ = $(HO)(CH_3)C_6H_2<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)\\CH(C_6H_5)\end{smallmatrix}>C_6H_2(CH_3)(OH)$.

4.8- und 4.5-Dioxy-1.5- und 1.8-dimethyl-9.10-bis-[4-nitro-phenyl]-dihydroanthracen $C_{28}H_{22}O_6N_2$, Formel I und II. Gemisch der beiden Strukturisomeren. — *B.* Beim Erhitzen von p-Kresol und 4-Nitro-benzaldehyd mit Eisessig und konz. Salzsäure

I. [Ring mit OH oben, CH_3 unten] $<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_4\cdot NO_2)\\CH(C_6H_4\cdot NO_2)\end{smallmatrix}>$ [Ring mit CH_3 oben, OH unten]

II. [Ring mit CH_3 oben, OH unten] $<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_4\cdot NO_2)\\CH(C_6H_4\cdot NO_2)\end{smallmatrix}>$ [Ring mit CH_3 oben, OH unten]

im Rohr auf 100° (HINSBERG, *B.* **62**, 421). — Gelbliches Pulver (aus Eisessig durch Natriumchlorid-Lösung). Schmilzt oberhalb 270°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol. — Die Alkalisalze sind gelb und schwer löslich in Wasser.

4. Dioxy-Verbindungen $C_{29}H_{26}O_2$.

1. ***1.1-Diphenyl-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-penten-(1)*** $C_{29}H_{26}O_2$ = $(HO\cdot C_6H_4)_2C(C_2H_5)\cdot CH:C(C_6H_5)_2$.

1.1-Diphenyl-3.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-penten-(1) $C_{31}H_{30}O_2$ = $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(C_2H_5)\cdot CH:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus $\gamma.\gamma$-Diphenyl-$\alpha.\alpha$-bis-[4-methoxy-phenyl]-allylperchlorat (S. 1116) und Äthylmagnesiumbromid in Äther (ZIEGLER, *A.* **434**, 72). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104—105°.

2. ***1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentandiol-(2.3)*** $C_{29}H_{26}O_2$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH(C_6H_5)\\C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH(C_6H_5)\end{matrix}>CH_2$ (H 1063). Zur Bildung der höherschmelzenden und der niedrigerschmelzenden Form durch Behandeln von 1.3-Diphenyl-1.3-dibenzoyl-propan mit Zinkstaub und Eisessig nach CARPENTER (*A.* **302** [1898], 225) vgl. ZIEGLER, SCHNELL, *A.* **445**, 274.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{30}H_{28}O_2$.

1. ***9.10-Dioxy-9.10-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-dihydroanthracen*** $C_{30}H_{28}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_3(CH_3)_2](OH)\\C[C_6H_3(CH_3)_2](OH)\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon und 2.4-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther auf dem Wasserbad (BRAND, LUDWIG, BERLIN, *J. pr.* [2] **110**, 35). — Blättchen (aus Benzol). F: 331—332° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und heißem Essigester, ziemlich schwer in Benzol. Wird von konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe aufgenommen. Die Lösungen fluorescieren stark.

2. ***9.10-Dioxy-9.10-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-dihydroanthracen*** $C_{30}H_{28}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_3(CH_3)_2](OH)\\C[C_6H_3(CH_3)_2](OH)\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon und 2.5-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther auf dem Wasserbad (BRAND, LUDWIG, BERLIN, *J. pr.* [2] **110**, 36). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: ca. 260° (Zers.). Löslich in Benzol und Eisessig; die Lösungen fluorescieren. Wird von konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe aufgenommen.

6. 2.3-Dioxy-1.1.4.4-tetrabenzyl-buten-(2), 1.6-Diphenyl-2.5-dibenzyl-hexen-(3)-diol-(3.4) $C_{32}H_{32}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot C(OH):C(OH)\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)_2$.

2.3-Diäthoxy-1.1.4.4-tetrabenzyl-buten-(2) $C_{36}H_{40}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot C(O\cdot C_2H_5):C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von Kaliumpulver und Äthylbromid auf Dibenzylessigsäure-äthylester in Äther (SCHEIBLER, EMDEN, *A.* **434**, 278). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158°. — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge sowie beim Erhitzen mit konzentrierter wäßriger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 130° nicht verändert. Entfärbt Permanganat in Sodalösung nicht, addiert kein Brom.

19. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-33}O_2$.

γ.γ-Diphenyl-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-allyl $C_{27}H_{21}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH\cdot C(C_6H_4\cdot OH)_2$.

γ.γ-Diphenyl-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-allyl $C_{29}H_{25}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus γ.γ-Diphenyl-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-allyl-perchlorat (S. 1116) beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (ZIEGLER, *A.* **434**, 50, 72). — Grüne Krystalle. Die Lösungen sind in dünner Schicht grüngelb, in dicker Schicht braunrot. Ist in gefrierendem Benzol vollständig als Radikal vorhanden.

20. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{26}H_{18}O_2$.

1. ***2.6- und 2.7-Dioxy-9.10-diphenyl-anthracen*** $C_{26}H_{18}O_2$, Formel I und II.

2.6- und 2.7-Diacetoxy-9.10-diphenyl-anthracen $C_{30}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C_{14}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.6- und 2.7-Diacetoxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen (S. 1040) mit Kaliumdichromat in Eisessig auf dem Wasserbad (HINSBERG, *B.* **62**, 420). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform + Ligroin oder Eisessig + Methanol). Schmilzt zwischen 215° und 235°. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad unter Blauviolettfärbung 2.6.9- und 2.7.10-Trioxy-9.10-diphenyl-dihydroanthracen.

I. (Strukturformel: Anthracen mit C_6H_5 in 9 und 10, HO und OH)
II. (Strukturformel: Anthracen mit C_6H_5 in 9 und 10, HO und OH)
III. (Strukturformel: Anthracen mit $C_6H_4\cdot OH$ in 9 und 10)

2. ***9.10-Bis-[4-oxy-phenyl]-anthracen*** $C_{26}H_{18}O_2$, Formel III auf S. 1044.

9.10-Bis-[4-methoxy-phenyl]-anthracen $C_{28}H_{22}O_2 = C_{14}H_8(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ (H 1064). *B.* Durch Reduktion von 9.10-Dioxy-9.10-bis-[4-methoxy-phenyl]-dihydroanthracen mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (INGOLD, MARSHALL, *Soc.* **1926**, 3086). — Gelbliche Prismen (aus Toluol + Ligroin). F: 282°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. Die Farbe der Lösungen in Mesitylen, Bromnaphthalin und Benzylidenmethylamin vertieft sich beim Erhitzen und hellt sich beim Abkühlen wieder auf (I., M., *Soc.* **1926**, 3081, 3089).

3. ***9-[4.4'-Dioxy-benzhydryliden]-fluoren, α.α-Bis-[4-oxy-phenyl]-β-diphenylen-äthylen*** $C_{26}H_{18}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C{:}C(C_6H_4\cdot OH)_2$.

9-[4.4'-Dimethoxy-benzhydryliden]-fluoren, α.α-Bis-[4-methoxy-phenyl]-β-diphenylen-äthylen, Biphenylendianisyläthylen $C_{28}H_{22}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C{:}C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon mit Fluoren auf 270° (SCHÖNBERG, *B.* **58**, 1801). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 148°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

9-[4.4'-Diäthoxy-benzhydryliden]-fluoren, α.α-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-β-diphenylen-äthylen $C_{30}H_{26}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C{:}C(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Diäthoxy-thiobenzophenon mit Fluoren auf 270° (SCHÖNBERG, *B.* **58**, 1801). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

4. ***9.9'-Dioxy-difluorenyl-(9.9'), 1.2-Dioxy-1.2-bis-diphenylen-äthan, α.α'-Bis-diphenylen-äthylenglykol, Fluorenonpinakon*** $C_{26}H_{18}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot(HO)C<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Entsteht aus Fluorenon bei der Reduktion mit Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol als Hauptprodukt (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **49**, 252), bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender Essigsäure in geringer Menge neben anderen Produkten (KLIEGL, *B.* **62**, 1333). — Nadeln (aus Chloroform), Prismen (aus Aceton + Alkohol) (G., B.). Lösungsmittelhaltige Krystalle (aus verd. Alkohol oder Benzol) (K.). F: 190—192° (G., B.; K.). Schwer löslich in heißem Alkohol (G., B.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe (K.). — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig und 70%iger Schwefelsäure Diphenylenphenanthron (G., B.), beim Erwärmen mit alkoh. Alkali Fluorenon und Fluorenol (K.). — Verbindung mit Fluorenol. Nadeln (aus Benzol). F: 150° (K.).

9.9'-Diacetoxy-difluorenyl-(9.9') $C_{30}H_{22}O_4 = C_{26}H_{16}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 1064). *B.* Aus Fluorenonpinakon und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (KLIEGL, *B.* **62**, 1334). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 270—275° (Zers.).

2. Dioxy-Verbindungen $C_{27}H_{20}O_2$.

1. ***1.1-Diphenyl-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-propadien, α.α-Diphenyl-γ.γ-bis-[4-oxy-phenyl]-allen*** $C_{27}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C{:}C{:}C(C_6H_4\cdot OH)_2$.

α.α-Diphenyl-γ.γ-bis-[4-methoxy-phenyl]-allen $C_{29}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C{:}C{:}C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von γ.γ-Diphenyl-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-allylperchlorat mit trocknem Pyridin (ZIEGLER, OCHS, *B.* **55**, 2274; Z., *A.* **434**, 71). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102—103°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Gibt mit Überchlorsäure wieder γ.γ-Diphenyl-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-allylperchlorat (Z., O.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol 1.1-Diphenyl-3.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-propan (Z.).

2. ***Phenyl-bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan, Benzyliden-di-β-naphthol*** $C_{27}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 1064). Diese Formel kommt auch der von CLAISEN (*A.* **237** [1887], 261) als Benzaldehyd-di-β-naphthylacetal (H 7, 210) beschriebenen Verbindung zu (DILTHEY, STEINBORN, *J. pr.* [2] **133** [1932], 244). Das Präparat von HEWITT, TURNER (*B.* **34** [1901], 202) war unrein (D., ST., *J. pr.* [2] **133**, 243). — Zur Bildung aus β-Naphthol und Benzaldehyd nach HEWITT, TURNER, (*B.* **34**, 202) vgl. CLAISEN, *A.* **237**, 61; IPATJEW, DOLGOW, *Bl.* [4] **45**, 957. — Krystalle (aus Alkohol). F: 204—205° bei raschem Erhitzen (CL.), 197° (I., D.). — Bei der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel(III)-oxyd in Cyclohexan bei 250—280° und 80 bis 100 Atm. erhält man ein β-Dekalol und andere Produkte (I., D.). Liefert mit überschüssiger alkalischer Hypobromit-Lösung Dehydro-benzyliden-di-β-naphthol (S. 1046) (KOHN, SCHWARZ, *M.* **46**, 276; DISCHENDORFER, *B.* **59**, 776).

·CH(C_6H_5)·
·OH HO·

Dehydro-benzyliden-di-β-naphthol $C_{27}H_{18}O_2$. Zur Konstitution vgl. KOHN, SCHWARZ, *M.* **46**, 274; SHEARING, SMILES, *Soc.* **1937**, 1932. — *B.* Aus Benzyliden-di-β-naphthol durch Einw. von überschüssiger alkalischer Hypobromit-Lösung (KOHN, SCHWARZ, *M.* **46**, 276; DISCHENDORFER, *B.* **59**, 776). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 210—211° (D.), 216° (korr.) (K., SCH.). Leicht löslich in Benzol, Pyridin und Anilin, ziemlich leicht in heißem Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol; unlöslich in Äther, Ligroin und Kalilauge (D.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe (D.). — Wird bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung wieder in Benzyliden-di-β-naphthol übergeführt (K., SCH., *M.* **46**, 274). Gibt mit Hydroxylamin in verd. Alkohol das Oxim (s. u.) (D.). Liefert beim Erwärmen mit einer Lösung von Hydrazinhydrat in mit Essigsäure versetztem verdünntem Alkohol auf 70° die Verbindung $C_{27}H_{20}ON_2$ (s. unten) (K., SCH., *M.* **46**, 278). Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther entsteht die Verbindung $C_{28}H_{22}O_2$ (s. unten); reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid (K., SCH., *M.* **46**, 277).

Oxim $C_{27}H_{19}O_2N = C_{27}H_{18}O{:}N{\cdot}OH$. *B.* Durch Erwärmen von Dehydro-benzyliden-di-β-naphthol mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumdicarbonat in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (DISCHENDORFER, *B.* **59**, 776). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 209° (Zers.). Unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in Äther, leicht in heißem Benzol, Eisessig und Alkohol und in kaltem Pyridin; unlöslich in Natronlauge. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe.

Verbindung $C_{27}H_{20}ON_2$. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt. — *B.* Beim Erwärmen von Dehydro-benzyliden-di-β-naphthol in mit Essigsäure versetztem verdünntem Alkohol mit Hydrazinhydrat auf 70° (KOHN, SCHWARZ, *M.* **46**, 278). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 182°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig. — Bleibt beim Kochen mit Acetanhydrid unverändert (K., SCH., *M.* **46**, 276).

Verbindung $C_{28}H_{22}O_2$. *B.* Aus Dehydro-benzyliden-di-β-naphthol und Methylmagnesiumjodid in Äther (KOHN, SCHWARZ, *M.* **46**, 277). — Nadeln (aus Aceton oder Benzol). F: 226—227°.

Verbindung $C_{33}H_{24}O_2$. *B.* Aus Dehydro-benzyliden-di-β-naphthol und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHN, SCHWARZ, *M.* **46**, 278). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 278°.

[2-Nitro-benzyliden]-di-β-naphthol $C_{27}H_{19}O_4N = O_2N{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH(C_{10}H_6{\cdot}OH)_2$ (H 1064). Zur Bildung aus β-Naphthol und 2-Nitro-benzaldehyd nach ZENONI (*G.* **23** II [1893], 217) vgl. DISCHENDORFER, *M.* **48**, 545. — Blaßgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 207° (Zers.). Färbt sich im festen Zustand sowie in Benzol oder Pyridin am Licht rotgelb. — Die Oxydation der alkoh. Lösung mit Natriumhypobromit-Lösung ergibt Dehydro-[2-nitro-benzyliden]-di-β-naphthol (s. unten). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig + Benzol und nachfolgenden Sublimieren im Kohlendioxyd-Strom 9-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-1.2-benzo-acridin.

Dehydro-[2-nitro-benzyliden]-di-β-naphthol $C_{27}H_{17}O_4N$. *B.* Durch Oxydation von [2-Nitro-benzyliden]-di-β-naphthol in Alkohol mit Natriumhypobromit-Lösung (DISCHENDORFER, *M.* **48**, 548). — Orangerote Prismen (aus Eisessig). F: 206°. Fast unlöslich in Ligroin und Äther, schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig und Aceton, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol, Chloroform und Pyridin. Unlöslich in Salzsäure und siedender 10%iger Lauge, löslich in alkoh. Lauge mit rötlicher Farbe; löst sich in Schwefelsäure mit gelbroter, in heißer konzentrierter Salpetersäure mit goldgelber Farbe. Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,41) ein Dinitroderivat (s. unten).

Oxim $C_{27}H_{18}O_4N_2 = C_{27}H_{17}O(NO_2){:}N{\cdot}OH$. *B.* Durch Kochen von Dehydro-[2-nitro-benzyliden]-di-β-naphthol in Alkohol mit einer wäßr. Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumdicarbonat (DISCHENDORFER, *M.* **48**, 548). — Blaßgelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 197° (Zers.). Fast unlöslich in Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, löslich in siedendem Eisessig, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Aceton, sehr leicht in Pyridin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, unlöslich in Salzsäure und 10%iger Lauge.

Dinitroderivat des Dehydro-[2-nitro-benzyliden]-di-β-naphthols $C_{27}H_{15}O_8N_3$. *B.* Durch Kochen von Dehydro-[2-nitro-benzyliden]-di-β-naphthol mit Salpetersäure (D: 1,41) (DISCHENDORFER, *M.* **48**, 549). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig oder Nitrobenzol). F: 295° (Zers.). Sehr schwer löslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln, schwer in siedendem Alkohol, etwas leichter in Benzol.

[2-Nitro-benzyliden]-di-β-naphthol-dimethyläther $C_{29}H_{23}O_4N = O_2N{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH(C_{10}H_6{\cdot}O{\cdot}CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von [2-Nitro-benzyliden]-di-β-naphthol mit Dimethylsulfat und methylalkoholischer Kalilauge (DISCHENDORFER, *M.* **48**, 547). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 191° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Sehr leicht löslich in Aceton, Pyridin und Chloroform und in siedendem Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe; unlöslich in Kalilauge.

[2-Nitro-benzyliden]-di-β-naphthol-diacetat $C_{31}H_{23}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzyliden-di-β-naphthol durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (DISCHENDORFER, *M.* **48**, 546). — Krystalle (aus Eisessig). F: 196—197°. Fast unlöslich in Ligroin. Unlöslich in wäßriger, löslich in heißer alkoholischer Lauge mit gelber Farbe; löst sich langsam in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

[3-Nitro-benzyliden]-di-β-naphthol $C_{27}H_{19}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_{10}H_6\cdot OH)_2$ (H 1064). Zur Bildung aus β-Naphthol und 3-Nitro-benzaldehyd nach ZENONI (*G.* **23** II [1893], 218) vgl. DISCHENDORFER, *M.* **49**, 137. — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 184°. Leicht löslich in Aceton, Pyridin und Alkohol, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin. Löst sich in heißen verdünnten Laugen mit gelber Farbe, beim Erkalten scheidet sich das Mononatrium- bzw. Monokaliumsalz ab. Löst sich in heißer konzentrierter Salpetersäure mit gelber Farbe, in konz. Schwefelsäure mit hellroter Farbe, die beim Erwärmen in Kirschrot bis Braunrot übergeht. — Die Oxydation der alkoh. Lösung mit Natriumhypobromit-Lösung ergibt Dehydro-[3-nitro-benzyliden]-di-β-naphthol (s. unten). — $NaC_{27}H_{18}O_4N$. Hygroskopische, hellgelbe Blättchen (aus Äther).

Dehydro-[3-nitro-benzyliden]-di-β-naphthol $C_{27}H_{17}O_4N$. *B.* Durch Oxydation von 3-Nitro-benzyliden-di-β-naphthol in Alkohol mit Natriumhypobromit-Lösung (DISCHENDORFER, *M.* **49**, 139). — Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig + wäßr. Aceton oder aus wäßr. Pyridin). F: 221—222°. Unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff, leicht in siedendem Aceton, Eisessig und Benzol, sehr leicht in Pyridin und Chloroform. Unlöslich in wäßriger, löslich in alkoholischer Lauge.

Oxim $C_{27}H_{18}O_4N_2 = C_{27}H_{17}O(NO_2):N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von Dehydro-[3-nitro-benzyliden]-di-β-naphthol in Methanol mit einer wäßr. Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumdicarbonat (DISCHENDORFER, *M.* **49**, 139). — Krystalle (aus Alkohol). F: 216—217° (Zers.). Fast unlöslich in Ligroin, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Benzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig und Aceton, sehr leicht in Pyridin. Unlöslich in Lauge, löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

[3-Nitro-benzyliden]-di-β-naphthol-dimethyläther $C_{29}H_{23}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus [3-Nitro-benzyliden]-di-β-naphthol und Dimethylsulfat in 6%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (DISCHENDORFER, *M.* **49**, 138). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 216°. Schwer löslich in Ligroin, Äther und Alkohol, leicht in siedendem Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Aceton, Chloroform und Benzol. Schwer löslich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit rosenroter, beim Erhitzen in Dunkelrot übergehender Farbe.

3. ***[2-Oxy-phenyl]-di-α-naphthyl-carbinol*** $C_{27}H_{20}O_2 = (C_{10}H_7)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$ (E I 528). Krystalle (aus Aceton). F: 142° (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2399). — Geht beim Erhitzen auf 120°, beim Behandeln mit verd. Säuren, teilweise auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol, Benzol oder Aceton in 9-α-Naphthyl-1.2-benzo-xanthen über.

[2-Methoxy-phenyl]-di-α-naphthyl-carbinol $C_{28}H_{22}O_2 = (C_{10}H_7)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (E I 528). Liefert beim Kochen mit Eisessig eine grüne Lösung, die bald unter Bildung von 9-[2-Methoxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-fluoren in Rot übergeht; diese Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Chlorwasserstoff bzw. Acetylchlorid auf die Lösung des Carbinols in Benzol oder Chloroform (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2399).

[2-Benzyloxy-phenyl]-di-α-naphthyl-carbinol $C_{34}H_{26}O_2 = (C_{10}H_7)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzylchlorid und Natriumhydroxyd auf [2-Oxy-phenyl]-di-α-naphthyl-carbinol in Aceton (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2400). — Krystalle. F: 149—150°. Löslich in Chloroform und Aceton, schwer löslich in Äther und Alkohol. — Die grüne Lösung in siedendem Eisessig färbt sich infolge Bildung von 9-[2-Benzyloxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-fluoren langsam rot; das Fluorenderivat entsteht auch bei der Einw. von Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid auf das Carbinol.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{28}H_{22}O_2$.

1. ***1.4-Dioxy-1.1.4.4-tetraphenyl-butin-(2), 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-(2)-diol-(1.4), Bis-[α-oxy-benzhydryl]-acetylen*** $C_{28}H_{22}O_2 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C{:}C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$ (E I 528). Zur Bildung aus Benzophenon und Acetylendimagnesiumbromid vgl. ARBUSOW, Ж. **53**, 293, 298; *C.* **1923** III, 1015; WIELAND, KLOSS, *A.* **470**, 218 Anm. — Prismen (aus Alkohol). F: 193° (A.). 100 g Benzol lösen bei 24° 0,0069 g, 100 g absol. Alkohol 3,17 g (SALKIND, *B.* **60**, 1130).

1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-(2)-diol-(1.4) liefert bei der Hydrierung in Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium bis zur Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes 1.1.4.4-Tetraphenyl-buten-(2)-diol-(1.4) (SALKIND, *B.* **60**, 1129), während die Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen 1.1.4.4-Tetraphenyl-butandiol-(1.4) ergibt (WIELAND, KLOSS, *A.* **476**, 215); analog verläuft die Hydrierung mit Nickel-Tierkohle in Methanol (OTT, SCHRÖTER, *B.* **60**, 637). Kinetik der Hydrierung in Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium: SA., *Ph. Ch.* **104**, 184; Ж. **58**, 205; *B.* **60**, 1127. Zerfällt beim Erwärmen mit festem Kaliumhydroxyd auf ca. 170° in Benzophenon und Acetylen (ARBUSOW, TEMNIKOWA, Ж. **54**, 222; *C.* **1923** III, 1015). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Äther entsteht 2-Chlor-1-phenyl-3-diphenylmethylen-inden (W., KL., *A.* **470**, 218). Die Einw. von Brom in heißem Chloroform ergibt 3.4-Dibrom-2.2.5.5-tetraphenyl-2.5-dihydro-furan (SALKIND, TETERIN, *B.* **62**, 1747; **66** [1933], 325; Ж. **61**, 1754; KRUGLOW, *Ž. obšč. Chim.* **6** [1936], 925; *C.* **1936** II, 2719). Liefert beim Behandeln mit einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig bei 0° fast ausschließlich Tetraphenylbutatrien, bei 5—15° auch 1.ω.ω-Triphenyl-benzofulven (E II 5, 702) (SA., KRUGLOW, *B.* **61**, 2309; Ж. **61**, 804). Beim Erwärmen mit nicht ganz gesättigter wäßriger Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad erhält man 1.ω.ω-Triphenyl-benzofulven und wenig 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-(1.3) (SA., KR., *B.* **61**, 2310, 2312). Erwärmen mit 10—12%iger Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad ergibt 3-Jod-2.2.5.5-tetraphenyl-2.5-dihydro-furan und geringe Mengen 1.ω.ω-Triphenyl-benzofulven (SA., KR.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine bräunlichgrüne Färbung (SA., *B.* **60**, 1128). — $KC_{28}H_{21}O_2$. Pulver. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (ARBUSOW, TEMNIKOWA). Wird durch Wasser hydrolysiert.

1.4-Dimethoxy-1.1.4.4-tetraphenyl-butin-(2) $C_{30}H_{26}O_2$ = $CH_3 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C \colon C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-(2)-diol-(1.4) durch Kochen mit Methanol in Gegenwart von Jod (ARBUSOW, Ж. **53**, 299; *C.* **1923** III, 1015). — Krystalle (aus Äther). F: 111—112,5°.

1-Oxy-4-äthoxy-1.1.4.4-tetraphenyl-butin-(2) $C_{30}H_{26}O_2$ = $HO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C \colon C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Neben 1.4-Diäthoxy-1.1.4.4-tetraphenyl-butin-(2) bei kurzem Kochen von 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-(2)-diol-(1.4) mit Alkohol in Gegenwart von etwas Jod (ARBUSOW, Ж. **53**, 298; *C.* **1923** III, 1015). — Krystalle (aus Petroläther). F: 107°. — Liefert beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Jod 1.4-Diäthoxy-1.1.4.4-tetraphenyl-butin-(2).

1.4-Diäthoxy-1.1.4.4-tetraphenyl-butin-(2) $C_{32}H_{30}O_2$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C \colon C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-(2)-diol-(1.4) oder seinem Monoäthyläther durch mehrstündiges Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Jod, sehr wenig Brom, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure (ARBUSOW, Ж. **53**, 294, 298; *C.* **1923** III, 1015). — Prismen (aus Äther). F: 119—120°. Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Isoamylalkohol 1.4-Diäthoxy-1.1.4.4-tetraphenyl-butan. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlich dunkelbraun.

2. ***1.4-Diphenyl-1.4-bis-[4-oxy-phenyl]-butadien-(1.3)*** $C_{28}H_{22}O_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) \colon CH \cdot CH \colon C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

1.4-Diphenyl-1.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-butadien-(1.3) $C_{30}H_{26}O_2$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) \colon CH \cdot CH \colon C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von β-Brom-α-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen mit Magnesiumspänen in Äther (HURD, WEBB, *Am. Soc.* **49**, 556). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 218,5—219,5° (unkorr.). Unlöslich in Äther, Petroläther, Essigester und Alkohol; löst sich in Essigester bei Anwesenheit von Verunreinigungen. — Wird von Chromessigsäure zu 4-Methoxy-benzophenon oxydiert. Entfärbt Brom in Schwefelkohlenstoff.

3. ***9.12-Bis-[2-oxy-phenyl]-diphensuccindan*** $C_{28}H_{22}O_2$, Formel I (R = H).

I. [Strukturformel: $C_6H_4 \cdot O \cdot R$ / CH / CH / CH / CH / $C_6H_4 \cdot O \cdot R$]

9.12-Bis-[2-methoxy-phenyl]-diphensuccindan $C_{30}H_{26}O_2$, Formel I (R = CH_3). *B.* Durch Reduktion von 9.12-Bis-[2-methoxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11) mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (BRAND, KREY, *J. pr.* [2] **110**, 24). — Gelbliche Prismen (aus Tetralin). F: 250—251°. Schwer löslich.

9.12-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-diphensuccindan $C_{32}H_{30}O_2$, Formel I (R = C_2H_5). *B.* Durch Reduktion von 9.12-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11) mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (BRAND, KREY, *J. pr.* [2] **110**, 22). — Tafeln (aus Eisessig). F: 175—176°. Schwer löslich in Äther, löslich in Benzol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig.

4. ***9.12-Bis-[4-oxy-phenyl]-diphensuccindan*** $C_{28}H_{22}O_2$, Formel I auf S. 1048 (R = H).

9.12-Bis-[4-methoxy-phenyl]-diphensuccindan $C_{30}H_{26}O_2$, Formel I (R = CH_3). *B.* Durch Reduktion von 9.12-Bis-[4-methoxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11) mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (BRAND, KREY, *J. pr.* [2] **110**, 24). — Krystalle (aus Eisessig). F: 244—245,5°.

9.12-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-diphensuccindan $C_{32}H_{30}O_2$, Formel I (R = C_2H_5). *B.* In geringer Menge durch Reduktion von 9.12-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11) mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (BRAND, KREY, *J. pr.* [2] **110**, 23). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig). — F: 240—241°. Schwer löslich in Alkohol, Essigester, Benzol und Äther.

5. ***9.9'-Dioxy-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9')***, Anthrapinakon $C_{28}H_{22}O_2 = H_2C{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C(OH)\cdot(HO)C{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CH_2$ (H 1065; E I 529). *B.* Durch Einw. von Magnesium + Magnesiumjodid auf Anthron in Äther + Benzol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **49**, 254). — F: 184—186°; zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bereits bei niedrigerer Temperatur.

4. Dioxy-Verbindungen $C_{30}H_{26}O_2$.

1. ***9.12-Dioxy-9.12-dibenzyl-diphensuccindan, 9.12-Dibenzyl-diphensuccindandiol-(9.12)*** $C_{30}H_{26}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diphensuccindandion-(9.12) und Benzylmagnesiumchlorid in Äther + Benzol (BRAND, SCHLÄGER, *B.* **56**, 2543). — Nadeln (aus Isoamylacetat oder Aceton). F: 206°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Ameisensäure 9.12-Dibenzyliden-diphensuccindan und wahrscheinlich 9.12-Dibenzyl-diphensuccindadien-(9.11) (E II 5, 710).

2. ***9.12-Dioxy-9.12-di-m-tolyl-diphensuccindan, 9.12-Di-m-tolyl-diphensuccindandiol-(9.12)*** $C_{30}H_{26}O_2$. s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diphensuccindandion-(9.12) und m-Tolylmagnesiumbromid in Benzol + Äther auf dem Wasserbad (BRAND, LUDWIG, BERLIN, *J. pr.* [2] **110**, 32). — Gelbliche Krystalle (aus Essigester). F: 180°. — Geht beim Kochen mit Eisessig und Ameisensäure in 9.12-Di-m-tolyl-diphensuccindadien-(9.11) über.

3. ***9.9'-Dioxy-1.1'.-dimethyl-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9')***, Dimethylanthrapinakon $C_{30}H_{26}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei $1^1/_2$-stdg. Erwärmen von 1-Methyl-anthrachinon mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbad (v. BRAUN, BAYER, *B.* **59**, 916). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 147°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Alkalien.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{32}H_{30}O_2$.

1. ***1.4-Dioxy-1.1.4.4-tetra-p-tolyl-butin-(2), 1.1.4.4-Tetra-p-tolyl-butin-(2)-diol-(1.4)*** $C_{32}H_{30}O_2 = HO\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot C\vdots C\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Di-p-tolylketon und Acetylendimagnesiumbromid in Äther (ARBUSOW, TEMNIKOWA, Ж. **54**, 219; *C.* **1923** III, 1015). — Nadeln (aus Alkohol, Chloroform oder Ligroin). F: 156°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Ligroin. — Zerfällt beim Erwärmen mit festem Kaliumhydroxyd auf 125° in Di-p-tolylketon und Acetylen. — $KC_{32}H_{29}O_2$. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Hält hartnäckig Lösungsmittel zurück.

2. ***9.12-Dioxy-9.12-bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-diphensuccindan, 9.12-Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-diphensuccindandiol-(9.12)*** $C_{32}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diphensuccindandion-(9.12) und 3.4-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther auf dem Wasserbad (BRAND, LUDWIG, BERLIN, *J. pr.* [2] **110**, 34). — Nadeln (aus Essigester). F: 252°. Leicht löslich in heißem Essigester, schwer in Alkohol. — Geht beim Kochen mit Eisessig und Ameisensäure in 9.12-Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11) über.

3. ***9.9'-Dioxy-1.3.1'.3'-tetramethyl-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9').*** Tetramethylanthrapinakon $C_{32}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel. Das Mol.-Gew. ist in Benzol kryoskopisch bestimmt. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 1.3-Dimethyl-anthrachinon mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbad (v. BRAUN, BAYER, *B.* **59**, 918). — Krystalle (aus Ligroin). F: 147°. Löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin.

21. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_2$.

1. **9-Oxy-9-[2-oxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-fluoren, 9-[2-Oxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-fluorenol** $C_{27}H_{18}O_2$, Formel I (R = H).

9-Oxy-9-[2-methoxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-fluoren $C_{28}H_{20}O_2$, Formel I (R = CH_3). *B.* Aus 1.2;7.8-Dibenzo-fluorenon und 2-Methoxy-phenylmagnesiumjodid in Äther (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2399). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub 9-[2-Methoxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-fluoren.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{28}H_{20}O_2$.

1. ***9.12-Bis-[2-oxy-phenyl]-diphensuccinden-(10)*** $C_{28}H_{20}O_2$, Formel II (R = H).

9.12-Bis-[2-methoxy-phenyl]-diphensuccinden-(10) $C_{30}H_{24}O_2$, Formel II (R = CH_3). *B.* Durch Reduktion von 9.12-Bis-[2-methoxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11) mit amalgamiertem Aluminium in siedendem feuchtem Äther (BRAND, KREY, *J. pr.* [2] **110**, 24). — Blättchen (aus Benzol). F: 254—255°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

9.12-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-diphensuccinden-(10) $C_{32}H_{28}O_2$, Formel II (R = C_2H_5). *B.* Durch Reduktion von 9.12-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11) mit amalgamiertem Aluminium in siedendem feuchtem Äther (BRAND, KREY, *J. pr.* [2] **110**, 22). — Nadeln (aus Toluol oder Benzol). F: 250°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

2. ***9.12-Bis-[4-oxy-phenyl]-diphensuccinden-(10)*** $C_{28}H_{20}O_2$, Formel II (R = H).

9.12-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-diphensuccinden-(10) $C_{32}H_{28}O_2$, Formel II (R = C_2H_5). *B.* Durch Reduktion von 9.12-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11) mit amalgamiertem Aluminium in siedendem feuchtem Äther (BRAND, KREY, *J. pr.* [2] **110**, 23). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 250—251°. Sehr leicht löslich in Benzol und Essigester, löslich in Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Alkohol.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{29}H_{22}O_2$.

1. ***Diphenyl-[2.5-dioxy-phenyl]-α-naphthyl-methan*** $C_{29}H_{22}O_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_{10}H_7$.

Diphenyl-[2.5-dimethoxy-phenyl]-α-naphthyl-methan $C_{31}H_{26}O_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-triphenylchlormethan und α-Naphthylmagnesiumbromid in Benzol + Äther (GOMBERG, FORRESTER, *Am. Soc.* **47**, 2390). — Krystalle (aus Eisessig). F: 175°.

2. ***Phenyl-bis-[4-oxy-phenyl]-α-naphthyl-methan*** $C_{29}H_{22}O_2 = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Phenyl-α-naphthyl-dichlormethan mit Phenol unter Sättigung mit Chlorwasserstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit auf 110° (GOMBERG, LANGE, *Am. Soc.* **42**, 1882). — Einheitlichkeit fraglich. Nadeln (aus Eisessig). F: 209—210° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in Äther, Methanol und Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Eisessig, unlöslich in Petroläther. Sehr schwer löslich in 10%iger Natronlauge.

22. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{28}H_{18}O_2$.

1. ***9.12-Bis-[2-oxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11)*** $C_{28}H_{18}O_2$, Formel III (R = H).

9.12-Bis-[2-methoxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11) $C_{30}H_{22}O_2$, Formel III (R = CH_3). *B.* Beim Kochen der Lösung von 9.12-Bis-[2-methoxy-phenyl]-diphensuccindandiol-(9.12) in Eisessig mit Ameisensäure (BRAND, HOFFMANN, *B.* **53**, 817). — Rotbraune Nadeln (aus Essigester). F: 247°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Essigester, leicht in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Dichloräthylen. — Die Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig bei mäßiger Wärme ergibt 2.2'-Bis-[2-methoxy-benzoyl]-benzil (B., H., *B.* **53**, 818). Wird durch amalgamiertes Aluminium in siedendem feuchtem Äther zu 9.12-Bis-[2-methoxy-phenyl]-diphensuccinden-(10), durch Natrium in siedendem Isoamylalkohol zu 9.12-Bis-[2-methoxy-phenyl]-diphensuccindan reduziert (B., KREY, *J. pr.* [2] **110**, 24).

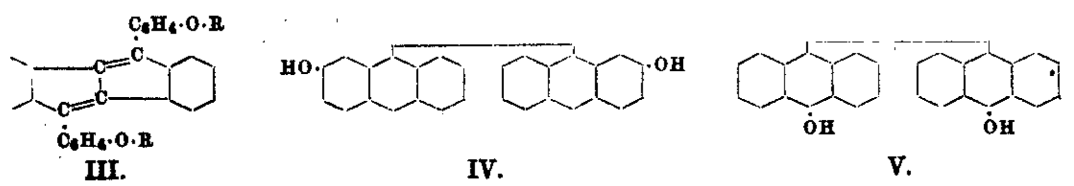
9.12-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11) $C_{32}H_{26}O_2$, Formel III (R = C_2H_5). *B.* Beim Kochen einer Lösung von 9.12-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-diphensuccindandiol-(9.12) in Essigester mit Ameisensäure oder Eisessig (BRAND, KREY, *J. pr.* [2] **110**, 16). — Rötlichbraune Plättchen (aus Essigester + Alkohol). F: 204—205°. Ziemlich leicht löslich in heißem Essigester und Benzol, schwer in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol. — Wird durch Chromsäure in siedender wäßriger Essigsäure zu 2.2'-Bis-[2-äthoxy-benzoyl]-benzil oxydiert. Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in siedendem feuchtem Äther 9.12-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-diphensuccinden-(10), bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol 9.12-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-diphensuccindan.

2. ***9.12-Bis-[4-oxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11)*** $C_{28}H_{18}O_2$, Formel III (R = H).

9.12-Bis-[4-methoxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11) $C_{30}H_{22}O_2$, Formel III (R = CH_3). *B.* Beim Kochen der Lösung von 9.12-Bis-[4-methoxy-phenyl]-diphensuccindandiol-(9.12) in Eisessig mit Ameisensäure (BRAND, HOFFMANN, *B.* **53**, 819). Entsteht gelegentlich beim Kochen von Diphensuccindandion-(9.12) mit 4-Methoxy-phenylmagnesiumjodid in Äther + Benzol (B., H.). — Braune Nadeln (aus Benzol oder Essigester). F: 242°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig je nach den Bedingungen 2.2'-Dianisoyl-benzil oder 2-Anisoyl-benzoesäure. Wird durch Natrium in siedendem Isoamylalkohol zu 9.12-Bis-[4-methoxy-phenyl]-diphensuccindan reduziert (B., KREY, *J. pr.* [2] **110**, 24).

9.12-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11) $C_{32}H_{26}O_2$, Formel III (R = C_2H_5). *B.* Beim Kochen einer Lösung von 9.12-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-diphensuccindandiol-(9.12) in Essigester oder Benzol + Alkohol mit Ameisensäure oder Eisessig (BRAND, KREY, *J. pr.* [2] **110**, 17). — Rotbraune Nadeln (aus Essigester), braunes Krystallpulver (aus Benzol + Alkohol). F: 223—224°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, leicht in Benzol, Pyridin und heißem Tetralin, schwer in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig oder mit Kaliumpermanganat in siedendem Aceton in Gegenwart von Magnesiumsulfat ergibt 2.2'-Bis-[4-äthoxy-benzoyl]-benzil. Wird durch amalgamiertes Aluminium in siedendem feuchtem Äther zu 9.12-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-diphensuccinden-(10), durch Natrium in siedendem Isoamylalkohol zu 9.12-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-diphensuccindan reduziert.

3. ***2.2'-Dioxy-dianthranyl-(9.9')*** $C_{28}H_{18}O_2$, Formel IV. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-anthrachinon oder 2.2'-Dioxy-dihydrodianthron mit Zinkstaub und Ammoniak unter Luftausschluß auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (PERKIN, WHATTAM, *Soc.* **121**, 295). — Nadeln (aus Aceton). Wird bei 270° braun und schmilzt bei 278—281°. Löst sich in verd. Alkali mit blaßgelber, an der Luft in Rot übergehender Farbe; die orangebraune Lösung in konz. Schwefelsäure gibt auf Zusatz von Wasser einen gelblichgrünen Niederschlag. — Färbt sich am Licht rotbraun. Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung ein Bis-benzolazo-Derivat (rot, krystallinisch; F: ca. 250°); mit diazotierter Sulfanilsäure erhält man einen Azofarbstoff, der Wolle bordeauxrot färbt.



III. IV. V.

2.2′-Dimethoxy-dianthranyl-(9.9′) $C_{30}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von 2.2′-Dioxy-dianthranyl-(9.9′) mit Dimethylsulfat und methylalkoholischer Kalilauge oder mit methylalkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure (PERKIN, WHATTAM, *Soc.* **121**, 291). — Nadeln (aus Aceton oder Benzol + Alkohol). F: 284°. Die Lösungen in Aceton und Benzol fluorescieren violett. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in heißem Eisessig 2-Methoxy-anthrachinon.

2.2′-Diacetoxy-dianthranyl-(9.9′) $C_{32}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.2′-Dioxy-dianthranyl-(9.9′) mit Acetanhydrid in Pyridin (PERKIN, WHATTAM, *Soc.* **121**, 290). — Nadeln (aus Acetanhydrid). F: ca. 303—304°. Löst sich schwer in Acetanhydrid; die Lösung in Acetanhydrid ist blau und fluoresciert; die Lösung in Schwefelsäure ist orangebraun.

4. ***10.10′-Dioxy-dianthranyl-(9.9′) (Dianthranol)*** $C_{28}H_{18}O_2$, Formel V auf S. 1051, ist desmotrop mit 10.10′-Dioxo-9.10.9′.10′-tetrahydro-dianthranyl-(9.9′), Dihydrodianthron, Syst. Nr. 690.

10.10′-Dimethoxy-dianthranyl-(9.9′), Dianthranoldimethyläther $C_{30}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CH_3$ (H 1066). *B.* Durch Behandeln von Dianthranol mit p-Toluolsulfonsäuremethylester in siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 2005). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 247°. — Liefert beim Kochen mit wasserfreiem Eisenchlorid in Eisessig Dianthron.

10.10′-Diacetoxy-dianthranyl-(9.9′), Dianthranoldiacetat $C_{32}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1066; E I 530). *B.* Durch Erhitzen von Dianthranol mit Acetanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **123**, 388). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). Sintert bei ca. 275° unter Dunkelfärbung und schmilzt bei 284°.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{32}H_{26}O_2$.

1. ***1.2-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-benzol, ω.ω′-Dioxy-ω.ω.ω′.ω′-tetraphenyl-o-xylol, ω.ω.ω′.ω′-Tetraphenyl-o-xylylenglykol*** $C_{32}H_{26}O_2 = HO \cdot (C_6H_5)_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ (E I 530). *B.* Bei der Einw. von Benzophenon auf o-Phenylen-bis-magnesiumjodid in Äther oder Äther + Benzol (BRUHAT, THOMAS, *C. r.* **183**, 298). — F: 198°.

2. ***1.4-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-benzol, ω.ω′-Dioxy-ω.ω.ω′.ω′-tetraphenyl-p-xylol, ω.ω.ω′.ω′-Tetraphenyl-p-xylylenglykol*** $C_{32}H_{26}O_2 = HO \cdot (C_6H_5)_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ (H 1067; E I 531). *B.* Bei der Einw. von Benzophenon auf p-Phenylen-bis-magnesiumjodid in Äther oder Äther + Benzol (BRUHAT, THOMAS, *C. r.* **183**, 298). — F: 167,5°.

3. ***3.6-Dioxy-1.4-diphenyl-2.5-dibenzyl-benzol, 2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-hydrochinon*** $C_{32}H_{26}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-benzochinon-(1.4) mit Zinkstaub in Eisessig (SCHEIBLER, MAHBOUB, *B.* **60**, 561). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 111,5° (korr.). Leicht löslich in Benzol, löslich in Äther und Alkohol und in siedendem Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

C_6H_5
HO· ·$CH_2 \cdot C_6H_5$
$C_6H_5 \cdot CH_2$· ·OH
C_6H_5

23. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_2$.

1. **Di-[naphthyl-(1)]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol** $C_{31}H_{22}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C(C_{10}H_7)_2 \cdot OH$ (E I 531). Liefert beim Kochen mit Aceton, Eisessig, Chloroform oder Benzol 9-[Naphthyl-(1)]-1.2; 6.7-dibenzo-xanthen (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2402). Beim Kochen mit Acetylchlorid in feuchtem Phosphoroxychlorid entsteht nicht Di-[naphthyl-(1)]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-chlormethan (LAMMER, *M.* **35** [1914], 186), sondern nicht näher beschriebenes 9-[3-Oxy-naphthyl-(2)]-1.2;7.8-dibenzo-fluoren (G., McG.).

Di-[naphthyl-(1)]-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-carbinol $C_{32}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot C(C_{10}H_7)_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat und Alkali auf Di-[naphthyl-(1)]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol in Aceton (GOMBERG, MCGILL, *Am. Soc.* **47**, 2402). — Krystalle (aus Chloroform + absol. Alkohol). F: 252°. Löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. — Liefert beim Kochen mit Eisessig oder beim Behandeln mit Acetylchlorid in Chloroform bei 0° 9-[3-Methoxy-naphthyl-(2)]-1.2;7.8-dibenzo-fluoren.

2. 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentandiol-(1.2) $C_{35}H_{30}O_2$ = $C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH(C_6H_5)$ / $C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH(C_6H_5)$ $>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus einem Gemisch von Benzamaron und Isobenzamaron bei längerem Kochen mit Zinkstaub in Eisessig (ZIEGLER, SCHNELL, *A.* **445**, 279; vgl. WISLICENUS, *A.* **302** [1898], 244). — Krystalle (aus Eisessig). F: 241° (Z., SCH.), 241—242° (W.). — Läßt sich unzersetzt destillieren (Z., SCH.). Ziemlich beständig gegen wasserabspaltende Mittel; beim Eintragen von konz. Schwefelsäure in eine siedende Lösung in Eisessig entsteht 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentadien-(1.3) (Z., SCH.).

24. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_2$.

1. 5.13-Dioxy-8.16-dihydro-pyranthren[1]) $C_{30}H_{18}O_2$, Formel I, s. bei amphi-Isopyranthron, Syst. Nr. 692.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{34}H_{26}O_2$.

1. ***1.2-Bis-[4-oxy-phenyl]-1.2-di-α-naphthyl-äthan*** $C_{34}H_{26}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_{10}H_7)\cdot CH(C_{10}H_7)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

1.2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-1.2-di-α-naphthyl-äthan $C_{36}H_{30}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(C_{10}H_7)\cdot CH(C_{10}H_7)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol bei der Reduktion mit Vanadium(II)-salzen und konz. Salzsäure in Eisessig oder Aceton (CONANT, SMALL, TAYLOR, *Am. Soc.* **47**, 1973). — Krystalle mit $1C_3H_6O$ (aus Aceton). F: 226° bei langsamem Erhitzen; schmilzt beim Eintauchen in ein vorgeheiztes Bad bereits bei 180°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt erneut bei 226°.

2. ***1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1.2-di-α-naphthyl-äthan, α.α'-Diphenyl-α.α'-di-α-naphthyl-äthylenglykol,*** Diphenyl-di-α-naphthyl-pinakol $C_{34}H_{26}O_2$ = $HO\cdot C(C_6H_5)(C_{10}H_7)\cdot C(C_6H_5)(C_{10}H_7)\cdot OH$.

a) Bei 158° schmelzende Form (E I 532). *B.* Aus Phenyl-α-naphthyl-keton durch Reduktion mit Zink und Ammoniumchlorid (BACHMANN, SHANKLAND, *Am. Soc.* **51**, 308). — *Darst.* Durch 3-tägiges Aufbewahren von Phenyl-α-naphthyl-keton mit Zinkstaub in Eisessig (BA., SH.). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 158° (BA., SH.). — Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder mit Eisessig und wenig Jod Diphenyl-α-naphthyl-α-naphthoyl-methan (BA., SH.; BERGMANN, SCHUCHARDT, *A.* **487** [1931], 235, 253).

b) Bei 199° schmelzende Form. *B.* Aus α-Naphthoesäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther bei Gegenwart von Magnesium in Stickstoffatmosphäre (HATT, *Soc.* **1929**, 1627; BERGMANN, SCHUCHARDT, *A.* **487** [1931], 234, 252). — Prismen (aus Aceton + Petroläther oder Chloroform + Alkohol). F: 199° (H.). Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine schmutzigrote, mit heißer alkoholischer Kalilauge eine grüne Färbung (H.).

Eine bei 220° unter Zersetzung schmelzende Form, die BACHMANN, SHANKLAND (*Am. Soc.* **51**, 307) bei der Reduktion von Phenyl-α-naphthyl-keton mit Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol und bei der Behandlung der bei 158° schmelzenden Form mit Äthylmagnesiumjodid erhielten, konnte von HATT (*Soc.* **1929**, 1625, 1627) und BERGMANN, SCHUCHARDT (*A.* **487** [1931], 235, 252) nicht wiedererhalten werden.

I. II. III.

3. ***1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1.2-di-β-naphthyl-äthan, α.α'-Diphenyl-α.α'-di-β-naphthyl-äthylenglykol,*** Diphenyl-di-β-naphthyl-pinakol $C_{34}H_{26}O_2$ = $HO\cdot C(C_6H_5)(C_{10}H_7)\cdot C(C_6H_5)(C_{10}H_7)\cdot OH$. *B.* Aus Phenyl-β-naphthyl-keton durch Reduktion mit Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol oder mit Zink und Eisessig (BACHMANN, SHANKLAND, *Am. Soc.* **51**, 309). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 175°.

[1]) Für die von Pyranthren abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die in Formel II angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht.

25. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-44}O_2$.

5.13-Dioxy-pyranthren[1] $C_{30}H_{16}O_2$, Formel III auf S. 1053. *B.* Findet sich in der beim Behandeln von amphi-Isopyranthron (Syst. Nr. 692) mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung bei 30—35° entstehenden blauen Küpe (SCHOLL, TÄNZER, *A.* **433**, 178). — Gelbbrauner Niederschlag. Bildet ein in metallglänzenden kupferroten Nadeln krystallisierendes Bis-[4-brombenzoyl]-derivat.

26. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-46}O_2$.

1. **Tetrakis-phenylacetylenyl-äthylenglykol** $C_{34}H_{22}O_2 = HO\cdot C(C:C\cdot C_6H_5)_2\cdot C(C:C\cdot C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Oxalsäurediäthylester auf Phenylacetylenmagnesiumbromid in Äther (WILSON, HYSLOP, *Soc.* **125**, 1557). — Prismen (aus Alkohol). F: 147° Zers.). Löslich in Chloroform und Äther, unlöslich in Petroläther. — Explodiert beim Erhitzen.

2. **Dioxy-Verbindungen** $C_{36}H_{26}O_2$.

1. *α.α.α'.α'-Tetrakis-phenylacetylenyl-tetramethylenglykol* $C_{36}H_{26}O_2 = HO\cdot C(C:C\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C:C\cdot C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Bernsteinsäurediäthylester mit Phenylacetylenmagnesiumbromid in Äther (WILSON, HYSLOP, *Soc.* **125**, 1557). — Blättchen mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol). Gibt bei 100° den Krystallalkohol ab und schmilzt dann bei 134—136°.

2. *9.12-Dioxy-9.12-di-α-naphthyl-diphensuccindan, 9.12-Di-α-naphthyl-diphensuccindandiol-(9.12)* $C_{36}H_{26}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Diphensuccindandion-(9.12) in Benzol auf α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (BRAND, TREBING, *B.* **56**, 2546). — Wurde nicht rein erhalten. Nadeln (aus Alkohol oder Alkohol + Essigester). F: 244°. — Liefert beim Kochen mit Ameisensäure in Eisessig Naphthalin und Diphensuccindandion-(9.12).

3. *9.12-Dioxy-9.12-di-β-naphthyl-diphensuccindan, 9.12-Di-β-naphthyl-diphensuccindandiol-(9.12)* $C_{36}H_{26}O_2$, s. obenstehende Formel. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Diphensuccindandion-(9.12) in Benzol auf β-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (BRAND, TREBING, *B.* **56**, 2546). — Farblose Nadeln oder gelbliche Körner (aus Xylol). F: 286—287°. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Die Lösung in Eisessig ist gelbrot. Färbt konz. Schwefelsäure grünstichig blau und löst sich beim Erwärmen darin mit brauner Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit Ameisensäure in Eisessig 9.12-Di-β-naphthyl-diphensuccindadien-(9.11).

3. **Dioxy-Verbindungen** $C_{38}H_{30}O_2$.

1. *2'-Oxy-4-[2-oxy-benzhydryl]-tetraphenylmethan* $C_{38}H_{30}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 683 im Artikel 2-Oxy-tritylchlorid.

2. *α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-diphenylyl-äthylenglykol, 4.4'-Diphenyl-benzpinakon* $C_{38}H_{30}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Magnesium und Jod auf Phenyl-diphenylyl-keton in Äther + Benzol (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **49**, 250). — Krystalle (aus Xylol). F: 189—190°. Unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Chloroform und heißem Xylol. — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid, Eisessig und Benzol hauptsächlich Phenyl-bis-diphenylyl-benzoyl-methan und wenig nicht näher beschriebenes Diphenyl-diphenylyl-[4-phenyl-benzoyl]-methan.

α.α'-Bis-[3-brom-phenyl]-α.α'-bis-diphenylyl-äthylenglykol, 3''.3'''-Dibrom-4.4'-diphenyl-benzpinakon $C_{38}H_{28}O_2Br_2 = [C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(C_6H_4Br)-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Magnesium + Magnesiumjodid auf 3'-Brom-4-phenyl-benzophenon in Benzol + Äther (GOMBERG, BAILAR, *Am. Soc.* **51**, 2234). — F: 175°. — Liefert beim Kochen mit Benzol, Eisessig und Acetylchlorid oder mit Jod und Eisessig [3-Brom-phenyl]-bis-diphenylyl-[3-brom-benzoyl]-methan (G., B., *Am. Soc.* **51**, 2237).

---

[1]) Vgl. Anm. 1 auf S. 1053.

α.α'-Bis-[4-brom-phenyl]-α.α'-bis-diphenylyl-äthylenglykol, 4''.4'''-Dibrom-4.4'-diphenyl-benzpinakon $C_{38}H_{28}O_2Br_2 = [C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_4Br)-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Magnesium + Magnesiumjodid auf 4'-Brom-4-phenyl-benzophenon in Äther + Benzol (GOMBERG, BAILAR, *Am. Soc.* **51**, 2233). — F: 158—159°. — Liefert beim Kochen mit Benzol, Eisessig und Acetylchlorid oder mit Eisessig und Jod [4-Brom-phenyl]-bis-diphenylyl-[4-brom-benzoyl]-methan und geringe Mengen Bis-[4-brom-phenyl]-diphenylyl-[4-phenyl-benzoyl]-methan (nachgewiesen durch die beim Kochen mit alkoh. Kalilauge erhaltene 4-Phenyl-benzoesäure) (G., B., *Am. Soc.* **51**, 2237). — Über die Farbe der Lösungen des Bis-magnesiumjodid-Salzes vgl. G., B., *Am. Soc.* **51**, 2234.

3. ***6.6'-Dioxy-3.3'-dibenzhydryl-diphenyl*** $C_{38}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Difuchsonyl-(3.3') (Syst. Nr. 692) mit Zink in Eisessig (BISTRZYCKI, NIEDERBERGER, *Helv.* **11**, 270). — Prismen (aus Essigsäure oder Alkohol). F: 186—187°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in siedendem Benzol und Eisessig, schwer in siedendem Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit bräunlichgelber Farbe. Sehr schwer löslich in siedender 2n-Kalilauge; löslich in wäßr. Kalilauge + Aceton.

4. ***2.2'-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-diphenyl*** $C_{38}H_{30}O_2 = HO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther auf 2.2'-Dibenzoyl-diphenyl oder auf den Dimethylester, das Anhydrid oder am besten das Dichlorid der Diphensäure (TSCHITSCHIBABIN, SSERGEJEW, *B.* **59**, 655). — Prismen (aus Alkohol oder Chloroform + Alkohol). Krystallisiert zuweilen mit 1 Mol Alkohol, das bei 100° wieder abgegeben wird. F: 252° (TSCH., Ss.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (TSCH., Ss.). — Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid oder mit Bromwasserstoff in Eisessig Anhydro-[2.2'-bis-(α-oxy-benzhydryl)-diphenyl] (Syst. Nr. 2377; vgl. E I **17**, 49) (TSCH., Ss.). Bei der Einw. von Jodwasserstoff in Eisessig entsteht bei Zimmertemperatur 2.2'-Dibenzhydryl-diphenyl (E II **5**, 717) (TSCH., Ss.), in der Siedehitze 9.9-Diphenyl-4-benzhydryl-fluoren (E II **5**, 719) (Ss., Ж. **61**, 1425; *C.* **1930** II, 391).

4. **4.4'-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-diphenylmethan, symm. p.p'-Methylen-bis-triphenylcarbinol** $C_{39}H_{32}O_2 = HO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4.4'-Dibenzoyl-diphenylmethan und Phenylmagnesiumbromid in Äther (WITTIG, LEO, *B.* **61**, 859). — Zähes Harz, das sich nicht krystallisieren läßt. — Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther 4.4'-Bis-[α-chlor-benzhydryl]-diphenylmethan.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{40}H_{34}O_2$.

1. ***4.4'-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-dibenzyl*** $C_{40}H_{34}O_2 = HO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4.4'-Dibenzoyl-dibenzyl und Phenylmagnesiumbromid in Äther (WITTIG, LEO, *B.* **61**, 860). — Nadeln (aus Benzol). F: ca. 176—178°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

2. α.α'-***Diphenyl***-α.α'-***bis-[2-benzyl-phenyl]-äthylenglykol, 2.2'-Dibenzyl-benzpinakon*** $C_{40}H_{34}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Benzyl-benzoesäure-äthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther, neben anderen Produkten (BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* **1927**, 509; vgl. BOYD, HATT, *Soc.* **1927**, 909). — Krystallpulver (aus Methyläthylketon). F: 175° (B., C., N.). Die Lösung in heißem Benzol zeigt starke grüne Fluorescenz (B., C., N.). — Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig entsteht 1.2-Dibenzoyl-benzol (B., C., N.).

6. Dioxy-Verbindungen $C_{42}H_{38}O_2$.

1. ***3.4-Dioxy-1.1.3.4.6.6-hexaphenyl-hexan, 1.1.3.4.6.6-Hexaphenyl-hexandiol-(3.4)*** $C_{42}H_{38}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$ (H 1068). *B.* Durch Reduktion von Diphenylmethylen-acetophenon oder β.β-Diphenyl-propiophenon mit Zinkstaub und siedendem Eisessig (VORLÄNDER, OSTERBURG, MEYE, *B.* **56**, 1141). — Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 192°.

2. ***1.6-Dioxy-1.2.2.5.5.6-hexaphenyl-hexan, 1.2.2.5.5.6-Hexaphenyl-hexandiol-(1.6), 1.1.4.4-Tetraphenyl-1.4-bis-[α-oxy-benzyl]-butan*** $C_{42}H_{38}O_2 = HO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf 1.4-Dinatrium-1.1.4.4-tetraphenyl-butan in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 26). — Krystalle (aus Eisessig). Sintert bei 176°, schmilzt bei 212°.

3. ***1.4-Bis-[4-(α-oxy-benzhydryl)-phenyl]-butan, symm. p.p'-Tetramethylen-bis-triphenylcarbinol*** $C_{42}H_{38}O_2 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot [CH_2]_4\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus 1.4-Bis-[4-benzoyl-phenyl]-butan und Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (WITTIG, LEO, *B.* **62**, 1410). — Krystallpulver (aus Benzol + Benzin). F: 140° bis 145°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

27. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-48}O_2$.

1. 9.10-Dioxy-9.10-bis-diphenylyl-dihydroanthracen $C_{38}H_{28}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylylmagnesiumjodid mit Anthrachinon in Äther (SCHLENK, KARPLUS, *B.* **61**, 1678). — Nadeln (aus Anisol). F: 290°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelolivgrüne Färbung. — Liefert beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure 9.10-Bis-diphenylyl-anthracen.

2. 1.3-Diphenyl-2.4-bis-[α-oxy-benzhydryl]-cyclobutan $C_{42}H_{36}O_2 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot HC<{CH(C_6H_5) \atop CH(C_6H_5)}>CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. Zur Konfiguration der folgenden Verbindungen vgl. die Angaben bei α-, γ- und ε-Truxillsäure, Syst. Nr. 994.

a) α-Tetraphenyltruxilldiol. *B.* Beim Erwärmen von α-Truxillsäure-diäthylester mit Phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* **58**, 2710). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 262°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Äther und Alkohol.

b) γ-Tetraphenyltruxilldiol. *B.* Beim Erwärmen von γ-Truxillsäure-diäthylester mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* **58**, 2711). — Schuppen (aus Eisessig). F: 219°. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd in Benzol auf dem Wasserbad das entsprechende Anhydrid (Syst. Nr. 2377).

c) ε-Tetraphenyltruxilldiol. *B.* Beim Erwärmen von ε-Truxillsäure-diäthylester mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* **58**, 2711). — Krystalle (aus Alkohol). F: 219°. Leicht löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in verd. Alkohol. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit Phosphorpentoxyd oder Zinkchlorid in Benzol auf dem Wasserbad das entsprechende Anhydrid (Syst. Nr. 2377), beim Erwärmen mit Phosphortrichlorid in Tetrachlorkohlenstoff ε-Tetraphenyltruxilldiol-dichlorid (E II **5**, 720).

3. Dioxy-Verbindungen $C_{46}H_{44}O_2$.

1. ***1.3-Diphenyl-2.4-bis-[α-oxy-2.2'-dimethyl-benzhydryl]-cyclobutan, ε-Tetra-o-tolyl-truxilldiol*** $C_{46}H_{44}O_2 = HO\cdot (C_6H_4\cdot CH_3)_2C\cdot HC<{CH(C_6H_5) \atop CH(C_6H_5)}>CH\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus ε-Truxillsäure-diäthylester und o-Tolylmagnesiumbromid in Äther (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* **58**, 2713). — F: 219°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig das entsprechende Anhydrid (Syst. Nr. 2377).

2. ***1.3-Diphenyl-2.4-bis-[α-oxy-4.4'-dimethyl-benzhydryl]-cyclobutan, ε-Tetra-p-tolyl-truxilldiol*** $C_{46}H_{44}O_2 = HO\cdot (C_6H_4\cdot CH_3)_2C\cdot HC<{CH(C_6H_5) \atop CH(C_6H_5)}>CH\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus ε-Truxillsäure-diäthylester und p-Tolylmagnesiumbromid in Äther (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* **58**, 2713). — F: 232°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig das entsprechende Anhydrid (Syst. Nr. 2377), beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff oder heißem Benzol ε-Tetra-p-tolyl-truxilldiol-dichlorid (E II **5**, 721).

28. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-54}O_2$.

1. Dioxydekacyclen $C_{36}H_{18}O_2$, Formel I, auf S. 1057. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Dioxydekacyclensulfonsäure mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (DZIEWOŃSKI, POCHWALSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1925**, 166, 174; *C.* **1926** I, 656). — Gelbbraune, amorphe Masse (aus Chinolin + Alkohol). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser und Alkalien.

2. 10.10'-Bis-[α-oxy-benzyliden]-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') $C_{42}H_{30}O_2$, Formel II (R = H) ist desmotrop mit 10.10'-Dibenzoyl-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9'), Syst. Nr. 692.

10.10'-Bis-[α-acetoxy-benzyliden]-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') $C_{46}H_{34}O_4$, Formel II (R = CO·CH_3). *B.* Durch Erhitzen von 10.10'-Dibenzoyl-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthranyl-(9.9') mit Acetanhydrid in Pyridin (COOK, *Soc.* **1926**, 1683). — Krystallpulver (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 315°. Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

OH ·OH R·O·C·C_6H_5 R·O·C·C_6H_5 $C(C_6H_5)_3$ R·O· ·$C(C_6H_5)_3$ O·R

I. II. III.

3. 4.6-Dioxy-1.3-bis-triphenylmethyl-benzol, 4.6-Ditrityl-resorcin $C_{44}H_{34}O_2$, Formel III (R = H).

4.6-Dimethoxy-1.3-bis-triphenylmethyl-benzol, 4.6-Ditrityl-resorcin-dimethyläther $C_{46}H_{38}O_2$, Formel III (R = CH_3). *B.* Durch Erwärmen von Triphenylcarbinol und Resorcindimethyläther mit Eisessig-Schwefelsäure, neben 2.4-Dimethoxy-tetraphenylmethan (HARDY, *Soc.* **1929**, 1005). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 271°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln.

29. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-58}O_2$.

Dioxy-Verbindungen $C_{46}H_{34}O_2$.

1. ***1.2-Diphenyl-1.2-bis-[2-oxy-phenyl]-1.2-di-α-naphthyl-äthan*** $C_{46}H_{34}O_2$ = HO·C_6H_4·C(C_6H_5)($C_{10}H_7$)·C(C_6H_5)($C_{10}H_7$)·C_6H_4·OH.

1.2-Diphenyl-1.2-bis-[2-methoxy-phenyl]-1.2-di-α-naphthyl-äthan $C_{48}H_{38}O_2$ = [CH_3·O·C_6H_4·C(C_6H_5)($C_{10}H_7$)–]$_2$. Vgl. Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-α-naphthyl-methyl, S. 724.

2. ***1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[3-oxy-naphthyl-(2)]-äthan*** $C_{46}H_{34}O_2$, s. nebenstehende Formel, und Derivate s. bei Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-methyl, S. 724.

[·$C(C_6H_5)_2$– ·OH]$_2$

30. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-62}O_2$.

Tetrakis-diphenylyl-äthylenglykol, 4.4'.4''.4'''-Tetraphenyl-benzpinakon $C_{50}H_{38}O_2$ = HO·C(C_6H_4·C_6H_5)$_2$·C(C_6H_4·C_6H_5)$_2$·OH. *B.* Durch Einw. von Magnesium + Magnesiumjodid auf Bis-diphenylyl-keton in Äther + Benzol (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **49**, 252). — Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 200—203° (Zers.). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Zerfällt beim Erhitzen leicht in Bis-diphenylyl-keton und Bis-diphenylyl-carbinol. Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid, Eisessig und Benzol Tris-diphenylyl-[4-phenyl-benzoyl]-methan und geringe Mengen Tetrakis-diphenylyl-äthylen.

[BEHRLE]

C. Trioxy-Verbindungen.

1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_3$.

1. Cyclohexantriol-(1.2.3), Hexahydropyrogallol, Pyrogallit $C_6H_{12}O_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CH(OH)}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot OH$.

a) ***Cyclohexantriol-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 145°***, α_1-Pyrogallit. *B.* Neben Cyclohexantriol-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 95° bei der Hydrierung von Pyrogallol in Gegenwart von Nickel in Wasser oder besser in Alkohol bei ca. 140° und 40—50 Atm. Druck; man trennt die Stereoisomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und Wasser (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **174**, 616). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Kp: 290°. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser, sehr schwer löslich in Äther.

Triacetat $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_9(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 47° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **174**, 617). Kp: 288°. Unlöslich in Wasser.

b) ***Cyclohexantriol-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 124°*** $C_6H_{12}O_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CH(OH)}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot OH$.

1-Äthyläther $C_8H_{16}O_3 = C_6H_9(OH)_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (E I 534). Tafeln. F: 27—28° (HOFMANN, DAMM, *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 117; *C.* **1926** I, 2343). Kp_{12}: 129,5°.

c) ***Cyclohexantriol-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 108°*** $C_6H_{12}O_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CH(OH)}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot OH$ (E I 534). *B.* Beim Behandeln von Cyclohexen-(1)-ol-(3) mit Benzopersäure in Chloroform und Kochen des Reaktionsprodukts mit 5%iger Essigsäure (KÖTZ, RICHTER, *J. pr.* [2] **111**, 389). — Leicht löslich in Pyridin.

Triacetat $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_9(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$ (E I 534).

E I 534, Z. 19 v. o. statt „989" lies „988".

d) ***Cyclohexantriol-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 95°***, α_2-Pyrogallit $C_6H_{12}O_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CH(OH)}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot OH$. *B.* s. bei Cyclohexantriol-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 145°. — Tafeln (aus Wasser). F: 95° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **174**, 617). Kp: 225°. In Alkohol leichter löslich als in Wasser.

Triacetat $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_9(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Flüssigkeit. Kp: 238° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **174**, 617).

2. 1-Oxymethyl-cyclohexandiol-(2.5), 2.5-Dioxy-cyclohexylcarbinol $C_7H_{14}O_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(OH)}{CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot OH$.

2-Oxy-5-methoxy-cyclohexylcarbinol $C_8H_{16}O_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{——} CH(OH)}{CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 5-Methoxy-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2) mit Natrium und Alkohol (HELFER, *Helv.* **7**, 954). — Öl. Kp_{18}: 172—174°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

3. [α.β.γ-Trioxy-propyl]-cyclohexan, 1-Cyclohexyl-propantriol-(1.2.3), α-Cyclohexyl-glycerin $C_9H_{18}O_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von α-Cyclohexyl-glycerin-β.α'-dibromhydrin (S. 34) mit Kaliumacetat in siedendem Eisessig und Kochen des Reaktionsprodukts mit Methanol und etwas konz. Salzsäure (DELABY, JANOT, *C. r.* **181**, 1147; *Bl.* [4] **39**, 1621). — Prismen (aus Essigester). F: 73,5° (Quecksilberbad). Kp_{20}: 188—190°. Löslich in Methanol und Essigester, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform.

4. 1-Methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexandiol-(1.2), p-Menthantriol-(1.2.8) $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{——} CH_2}{CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (H 1069; E I 534). *B.* Ein inaktives(?) Präparat entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von d-Limonen ($[\alpha]_D^{18}$: +90,1°) mit verd. Chromschwefelsäure (HENRY, PAGET, *Soc.* **1928**, 75). — F: 121°.

5. **1.1.2.3.3.4.5.5.6-Enneamethyl-cyclohexantriol-(2.4.6) (?)** $C_{15}H_{30}O_3$ = $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)_2}{C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)_2}>C(CH_3)\cdot OH$(?) (E I 7, 472). Wird durch Methyljodid und Silberoxyd langsam in einen nicht näher beschriebenen Monomethyläther übergeführt (HERZIG, ORTONY, *Ar.* **258**, 96).

2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3$.

Dioxydihydroeudesmol $C_{15}H_{28}O_3 = C_{15}H_{25}(OH)_3$. Zur Konstitution der Ausgangsstoffe vgl. die Angaben bei Eudesmol, S. 110.

a) α-Dioxydihydroeudesmol, β-Dioxydihydroatractylol. *B.* Neben β-Dioxydihydroeudesmol bei der Oxydation von Eudesmol aus Actractylis ovata Thunbg. in Benzol mit Kaliumpermanganat-Lösung (TAKAGI, *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 473, S. 7; *C.* **1921** III, 1083). — F: ca. 78°. $[\alpha]_D^{12}$: +24,7°. — Bei der Benzoylierung mit Benzoylchlorid in Alkalilauge entsteht ein amorphes Produkt.

b) β-Dioxydihydroeudesmol, α-Dioxydihydroatractylol, Dioxydihydromachilol. *B.* Bei der Oxydation von Eudesmol aus Machilus Kusanoi mit Kaliumpermanganat-Lösung in Benzol (TAKAGI, *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 473, S. 7, 8; *C.* **1921** III, 1083). Bildung aus Eudesmol aus Atractylis ovata Thunbg. s. bei α-Dioxydihydroeudesmol. — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 110° (T.). $[\alpha]_D^{12}$: —25,9° (absol. Alkohol) (T.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton 10-Methyl-2-[α-oxy-isopropyl]-dekalon-(8) (T., *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 514, S. 3; *C.* **1925** I, 1715; vgl. RUZICKA, KOOLHAAS, WIND, *Helv.* **14** [1931], 1180). Beim Behandeln mit Chromsäuregemisch erhält man 10-Methyl-2-isopropyliden-dekalon-(8) (T., *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 514, S. 4; R., K., W.). Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 160° ein Acetat $C_{17}H_{28}O_2$ (Kp_4: 157—158°), das bei der katalytischen Hydrierung und nachfolgenden Verseifung einen Alkohol $C_{15}H_{28}O$ (Kp_4: 153,5—154°; D_4^{18}: 0,9569; n_D^{18}: 1,4972; $[\alpha]_D^{18}$: —14,4°) liefert (T., *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 514, S. 3). Liefert mit Benzoylchlorid in Alkalilauge ein Monobenzoylderivat $C_{22}H_{32}O_4$ vom Schmelzpunkt 142° (T., *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 473, S. 9).

3. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_6H_6O_3$.

1. ***1.2.3-Trioxy-benzol, Pyrogallol*** $C_6H_6O_3$, s. nebenstehende Formel (H 1071; E I 535). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Phenol mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat in Wasser (GOLDHAMMER, *Bio. Z.* **189**, 85). Durch Erhitzen von Pyrogalloldimethyläther mit 10%iger Salzsäure im Autoklaven auf 150—200° (Holzverkohlungsind. A.-G., D.R.P. 493198; *C.* **1930** II, 1021; *Frdl.* **16**, 385) oder von Buchenholzteeröl mit 5%iger Salzsäure im Autoklaven auf 180° (Holzverkohlungsind. A.-G.) oder mit konz. Salzsäure im Autoklaven auf Temperaturen über 100° (SUIDA, WACEK, D.R.P. 447659; *C.* **1927** II, 1645; *Frdl.* **15**, 248). Zur Bildung beim Erhitzen von Gallussäure vgl. KUNZ-KRAUSE, MANICKE, *B.* **53**, 198; WIDMER, *Ph. Ch.* [A] **140**, 167. Durch Erhitzen von Gallussäure mit Barytwasser, Kalkwasser oder Magnesiumoxyd und Wasser oder von Tannin mit Barytwasser auf 180—200° (Nitritfabrik Cöpenick, D.R.P. 335153; *C.* **1921** II, 962; *Frdl.* **13**, 253). — Technische Darstellung durch Erhitzen von Gallussäure mit Wasser im Autoklaven auf 175°: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 243.

Physikalische Eigenschaften.

F: 132,8° (KOLOSSOWSKI, KRAJEW, *J. Chim. phys.* **22**, 94; Ж. **57**, 27), 128,5° (korr.) (WINKLER, *Ar.* **266**, 49). Mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und 79°: 0,332 cal/g (PADOA, *G.* **52** II, 203). Tesla-Lumineszenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2403.

Bei 25° lösen sich 0,834 g Pyrogallol in 1000 g Benzol (SWEARINGEN, *J. phys. Chem.* **32**, 1349). Pyrogallol ist löslich in flüssigem Schwefelwasserstoff (QUAM, *Am. Soc.* **47**, 105). Löslichkeit in Natriumsulfit-Soda-Lösung: KAIL, *Phot. Korresp.* **56**, 272; *C.* **1920** II, 156. Löslichkeitsdiagramm des ternären Systems mit Wasser und Phenol bei 20°: BAILEY, *Soc.* **123**, 2584, 2586, 2588.

Thermische Analyse einiger binärer Systeme s. in der untenstehenden Tabelle; thermische Analyse des Systems mit Triphenylcarbinol s. S. 1065; thermische Analyse des binären Systems

Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Eutektikum		Komponente	Eutektikum	
	Schmelzpunkt	Gew.-% Pyrogallol		Schmelzpunkt	Gew.-% Pyrogallol
Diphenylmethan [3]) [a]) .	23,4	ca. 1	Zimtsäure [11])	101	44
Triphenylmethan [5]) [a]) .	89	2,5	Dimethyloxalat [11]) . .	35	33
Benzhydrol [10])	53	22	Bernsteinsäure [11]) . .	110	79
Campher [6]) [b])	7	32	3-Amino-phenol [4]) . .	77	48
Acetophenon [2]) [c]) . . .	4	23	Azobenzol [9])	65	>1
Salicylaldehyd [12]) . . .	—8	—	Carbazol [1])	126	99
3-Oxy-benzaldehyd [8]) .	69	41	Succinimid [7])	{104	82
				95	26

[1]) Kremann, Slovak, *M.* **41**, 25, 32. — [2]) Kr., Marktl, *M.* **41**, 58. — [3]) Kr., Fritsch, *M.* **41**, 639, 648. — [4]) Kr., Lupfer, Zawodsky, *M.* **41**, 518, 526. — [5]) Kr., Odelga, Zawodsky, *M.* **42**, 138, 141, 144. — [6]) Kr., Odelga, *M.* **42** 163, 165. — [7]) Kr., Dietrich, *M.* **44**, 152, 156, 158. — [8]) Kr., Pogantsch, *M.* **44**, 164, 169. — [9]) Kr., Zechner, Weber, *M.* **45**, 306, 308. — [10]) Kr., Dražil, *M.* **45**, 347, 351. — [11]) Kr., Zechner, Dražil, *M.* **45**, 356, 359, 361, 362, 365, 368, 372. — [12]) Kr., Zechner, *M.* **46**, 179, 189. — [a]) Das System enthält eine Mischungslücke. — [b]) Instabile Additionsverbindung $C_6H_6O_3 + 3C_{10}H_{16}O$; Umwandlungspunkt bei 20°. — [c]) Instabile Additionsverbindung 1:1; Umwandlungspunkt bei 21° und 39 Gew.-% Pyrogallol.

mit Fenchon: Kremann, Dietrich, *M.* **44**, 176, 180; des ternären Systems mit Nitrobenzol und Chinon: Kr., Mitarb., *M.* **43**, 288. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: Rouyer, *C. r.* **180**, 1935. Dampfdruck von binären Gemischen mit Methanol, Alkohol, Aceton und Äthylacetat bei 20°: Weissenberger, Schuster, Henke, *M.* **46**, 52, 54.

Dichte und Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 20°: Harkins, Grafton, *Am. Soc.* **47**, 1331. Dichte, Viscosität und Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 25°: Swearingen, *J. phys. Chem.* **32**, 788. Viscosität und Oberflächenspannung der binären Gemische mit Methanol, Äthylalkohol, Aceton und Äthylacetat bei 20°: Weissenberger, Schuster, Henke, *M.* **46**, 54, 55. Die Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung nimmt mit der Zeit ab (Bigelow, Washburn, *J. phys. Chem.* **32**, 332). Oberflächenspannung der gesättigten Lösung in Benzol bei 25°: Sw., *J. phys. Chem.* **32**, 1349. Adsorption von Pyrogallol durch akt. Kohle aus wäßr. Lösung: Kolthoff, van der Goot, *R.* **48**, 276. Ausbreitung von Pyrogallol-Filmen auf Wasser: Harkins, Grafton, *Am. Soc.* **47**, 1331. Aufnahme von Pyrogallol durch Baumwolle und Viscose aus wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur: Brass, *Z. ang. Ch.* **40**, 1221. Dehydratisierende Wirkung von Pyrogallol auf Gelatinesole: de Jong, *R.* **43**, 55; **48**, 500. Zur Fällung von Eiweißstoffen durch Pyrogallol vgl. Cikánek, Havlík, Kubánek, *Bio. Z.* **145**, 100; Reiner, Pluhář, Hányš, *Bio. Z.* **171**, 157. — Wärmetönung beim Auflösen in Wasser: Kolossowski, Krajew, *J. Chim. phys.* **22**, 96; Ж. **57**, 29; in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Isoamylacetat oder Anilin: Gehlhoff, *Ph. Ch.* **98**, 254.

Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 25°: Swearingen, *J. phys. Chem.* **32**, 788. Einfluß von Pyrogallol auf das Drehungsvermögen von Ammonium-dimolybdo-l-malat (E II **3**, 283) in wäßr. Lösung: Darmois, Honnelaitre, *C. r.* **179**, 631; H., *A. ch.* [10] **3**, 48. Gemische von Borsäureanhydrid und sehr geringen Mengen Pyrogallol zeigen nach Ultraviolett-Belichtung grünblaues Nachleuchten (Tiede, Ragoss, *B.* **56**, 658). Konduktometrische Titration mit Natronlauge: Kolthoff, *Z. anorg. Ch.* **112**, 193. Erhöhung des elektrischen Leitvermögens wäßr. Borsäure-Lösungen durch Pyrogallol bei 25°: Böeseken, *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 190; *C.* **1926** I, 26. Einfluß des Druckes auf die elektromotorische Kraft der Kette Pt/0,1n-Kalilauge + 2% Pyrogallol/0,1n-Kalilauge + Hg_2O/Hg: Tammann, Jenckel, *Z. anorg. Ch.* **173**, 345. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen Luft und Lösungen von Pyrogallol in sehr verd. Schwefelsäure: Frumkin, Donde, Kulvarskaya, *Ph. Ch.* **123**, 330.

Pyrogallol hemmt die Autoxydation von Aldehyden wie Acetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol und von Terpentinöl und fetten Ölen (Moureu, Dufraisse, *C. r.* **174**, 259; **175**, 130), verlangsamt die Autoxydation von Furyl-(2)-äthylen (M., D., Johnson, *Bl.* [4] **43**, 588) und verhindert die Oxydation von Naturkautschuk (Brazier, *India Rubber J.* **67**, 198, 229; *C.* **1924** I, 2207) und von Dimethylbutadienkautschuk

(BAYER & Co., D.R.P. 366114; *C.* **1923** II, 756) durch Luft. Nach DE'CONNO, GOFFREDI, DRAGONI (*Ann. Chim. applic.* **15**, 480, 481; *C.* **1926** I, 2059) wird indessen die Autoxydation von Leinöl und Olivenöl entgegen den Angaben von MOUREU, DUFRAISSE durch Pyrogallol beschleunigt.

Chemisches Verhalten.

Pyrogallol liefert bei der trocknen Destillation in Gegenwart von Aluminium in Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Atmosphäre bei 500—540° Benzol als Hauptprodukt neben wenig Brenzcatechin, Phenol und Diphenyl (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 105; *C.* **1928** I, 2370).

Über die Beschleunigung der Reaktion mit Sauerstoff durch Licht vgl. DHAR, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 490; *C.* **1921** III, 761; ALLMAND, MADDISON, *Soc.* **1927**, 651. Die zu Purpurogallin führende Oxydation von Pyrogallol durch Luft wird durch kolloides Silber (LÜPPO-CRAMER, *Phot. Ind.* **25**, 968; *C.* **1927** II, 2375), durch Dinatriumarsenat oder durch metallisches Eisen, am meisten bei gleichzeitiger Einw. beider Substanzen (LYON, *J. gen. Physiol.* **10**, 617; *C.* **1927** II, 269) beschleunigt. Über den Verlauf der Oxydation von Pyrogallol zu Purpurogallin vgl. WILLSTÄTTER, HEISS, *A.* **433**, 19. Pyrogallol wird durch Luft in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid in wäßr. Lösung unter Entwicklung von Kohlendioxyd oxydiert (ALOY, VALDIGUIÉ, *Bl.* [4] **33**, 573; V., *C. r. Soc. Biol.* **88**, 1091; *C.* **1923** III, 426). Verhalten des Aluminiumsalzes bei der Oxydation durch Sauerstoff: ZETZSCHE, LOOSLI, *A.* **445**, 292. Bei der Einw. von Sauerstoff auf alkal. Pyrogallol-Lösungen tritt erst eine blauviolette, dann eine braune Färbung auf (SCHMALFUSS, WERNER, *B.* **58**, 71). 2 Mol Pyrogallol absorbieren in 0,055—0,228%iger Lösung in 0,4—16%iger Natronlauge bei der Einw. von Luft oder Sauerstoff ziemlich genau 5 Atome Sauerstoff (KOVÁCZ-ZORKÓCZY, *Bio. Z.* **162**, 161). Ausführliche Angaben über die Absorption von Sauerstoff durch Lösungen von Pyrogallol in Kalilauge bei verschiedenen Konzentrationen: HOFMANN, *Z. ang. Ch.* **35**, 325. Zur Bildung von Kohlenoxyd bei der Absorption von Sauerstoff durch alkal. Pyrogallol-Lösungen (H 1072) vgl. DRAKELEY, NICOL, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 457 T; **48**, 62 T; *C.* **1926** II, 2091; **1929** II, 608; NICOL, *Biochem. J.* **23**, 324.

Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Salzen des Kupfers, Eisens und anderer Metalle bei 25°: COOK, *J. gen. Physiol.* **10**, 289; *C.* **1927** I, 1264. Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)- oder Eisen(III)-ammoniumsulfat bei 0°: WIELAND, FRANKE, *A.* **457**, 56. Oxydation zu Purpurogallin durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Hämin, Mesohämin oder Deuterohämin: v. EULER, RUNEHJELM, STEFFENBURG, *Ark. Kemi* **10** B, Nr. 7, S. 2; *C.* **1929** II, 2053; in Gegenwart von Oxyhämoglobin: WILLSTÄTTER, POLLINGER, *H.* **130**, 290; in Gegenwart von Oxyhämoglobin bei p_H 2,12—8,30: KUHN, BRANN, *B.* **59**, 2383. Zur Luminescenz bei der Oxydation von Pyrogallol durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Permanganat, Kaliumeisen(II)-cyanid oder Eisen(III)-chlorid vgl. HARVEY, *Am. J. Physiol.* **41**, 455; *C.* **1922** III, 680; GRINBERG, Ж. **52**, 161; *C.* **1924** I, 135. Bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat in sodaalkalischer Lösung bildet sich eine Huminsäure; in neutraler Lösung entstehen außerdem Purpurogallin und Hexaoxydiphenyl vom Schmelzpunkt 230° (ELLER, *A.* **431**, 150). Pyrogallol liefert bei längerer Einw. von Chlordioxyd in Wasser in Gegenwart von Vanadiumoxychlorid Oxalsäure und Maleinsäure (SCHMIDT, HAAG, SPERLING, *B.* **58**, 1400). Zur Oxydation zu Purpurogallin durch Kaliumeisen(III)-cyanid vgl. WILLSTÄTTER, HEISS, *A.* **433**, 27. Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung: WILLIAMS, LASSELLE, REED, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 852; *C.* **1926** I, 279; ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* **41** [1926], 506. Über die enzymatische Oxydation von Pyrogallol s. S. 1062.

Pyrogallol gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Wasser oder besser in Alkohol bei ca. 140° und 40—50 kg/cm² Druck die bei 145° und 95° schmelzenden stereoisomeren Cyclohexantriole-(1.2.3) (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **174**, 616). — Gibt in Gegenwart von Salzen des Chinolins oder Pyridins mit 1 Mol Brom 4(oder 5)-Brompyrogallol, mit 2 Mol Brom 4.6(?)-Dibrom-pyrogallol (ROSENMUND, KUHNHENN, *B.* **56**, 1266, 1267). Liefert beim Erhitzen mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure auf 100° Pyrogallol-disulfochlorid-(4.6); beim Erhitzen mit 10 oder besser mit 50 Tln. Chlorsulfonsäure auf 150° erhält man Pentachlorphenol und Chloranil (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 553). Lagert bei langem Erhitzen mit $NaHSO_3$-Lösung auf dem Wasserbad in Gegenwart von etwas Zinn(II)-chlorid 2 Mol Natriumdisulfit an unter Bildung des Dinatriumsalzes der Cyclohexen-(1)-triol-(1.2.3)-disulfonsäure-(3.5)(?) (Syst. Nr. 1577) (FUCHS, ELSNER, *B.* **57**, 1227, Bei der Einw. von Kaliumdicarbonat in Wasser erhält man neben Pyrogallol-carbonsäure-(4) auch etwas Gallussäure (WIDMER, *Ph. Ch.* [A] **140**, 175). Gleichgewicht der Reaktion $(HO)_3C_6H_3 + KHCO_3 \rightleftharpoons (HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2K + H_2O$ bei 80° und 95°: WIDMER, *Ph. Ch.* [A] **140**, 177, 179.

Reaktion mit Acetylen in Alkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Quecksilber(II)-sulfat: WENZKE, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **46**, 180. Liefert beim Erhitzen mit Chloro-

form in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180—200° oder mit Jodoform in Abwesenheit von Zinkchlorid auf 160—180° unter Luftzutritt Trioxy-pyrogallolbenzein (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2569) (SEN, SINHA, SARKAR, *J. indian chem. Soc.* **1**, 305, 306; *C.* **1925** II, 1855). Beim Erwärmen mit Benzotrichlorid auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man außer Pyrogallolbenzein (DOEBNER, FÖRSTER, *A.* **257** [1890], 60) 2.3.4-Trioxy-benzophenon (ORNDORFF, WANG, *Am. Soc.* **47**, 290; **49**, 1284). Pyrogallolbenzein entsteht auch beim Erhitzen mit Benzylalkohol und konz. Schwefelsäure auf 140—150° (SEN, SARKAR, *Am. Soc.* **47**, 1087) und beim Erwärmen von Pyrogallol mit Benzaldehyd und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SEN, SINHA, *Am. Soc.* **45**, 2995). Saligenin reagiert mit Pyrogallol analog Benzylalkohol (s. o.) (SEN, SARKAR). Schüttelt man Pyrogallol mit Chinon in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und kocht das Reaktionsprodukt mit Zinkstaub und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat und wenig Essigsäure, so erhält man 3.4.5.2′.5′.3″.4″.5″-Oktaacetoxy-terphenyl (PUMMERER, HUPPMANN, *B.* **60**, 1448). Beim Erwärmen von Pyrogallol mit Naphthochinon-(1.4) in Eisessig in Gegenwart von wenig verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht 1.4-Dioxy-2-[3.4.5-trioxy-phenyl]-naphthalin (BLUMENFELD, FRIEDLAENDER, *B.* **30** [1897], 2565; P., H., *B.* **60**, 1449). Liefert beim Behandeln mit 3-Methoxy-benzochinon-(1.2) in Äther + Chloroform Purpurogallinmonomethyläther nebenstehender Formel (WILLSTÄTTER, HEISS, *A.* **433**, 29).

Bei der Einw. von Chloressigsäure oder Chloracetamid in siedender verdünnter Natronlauge entsteht 2.3-Dioxy-phenoxyessigsäure (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* **48**, 1363). Bei der Einw. von Cyanameisensäuremethylester in Äther in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff und folgenden kurzen Behandlung mit kaltem Wasser entsteht 2.3.4-Trioxybenzoylameisensäure-methylester (FINGER, EIRICH, *J. pr.* [2] **103**, 249). Beim Behandeln von Pyrogallol mit 2-Acetoxy-benzonitril in Äther in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man kleine Mengen 2.3.4.2′-Tetraoxy-benzophenon und sehr wenig 3.4-Dioxyxanthon und Gallacetophenon; aus Pyrogallol und 2.4-Diacetoxybenzonitril entstehen bei gleichen Bedingungen kleine Mengen 2.3.4.2′.4′-Pentaoxy-benzophenon und Gallacetophenon (ATKINSON, HEILBRON, *Soc.* **1926**, 2690). Gibt bei der Kondensation mit 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester in konz. Schwefelsäure unter Kühlung die Verbindung nebenstehender Formel (SEN, BASU, *J. indian chem. Soc.* **5**, 476; *C.* **1928** II, 2241).

Liefert beim Erhitzen mit 2′.3′.4′-Trioxy-benzophenon-sulfonsäure-(2) auf 135—145° Pyrogallolsulfonphthalein (ORNDORFF, FUCHS, *Am. Soc.* **48**, 1941). Beim Erhitzen von Pyrogallol mit dem sauren Ammoniumsalz der Benzoesäure-sulfonsäure-(2) auf 190—195° erhält man das Ammoniumsalz der 2′.3′.4′-Trioxy-benzophenon-sulfonsäure-(2) (O., F.). Bei der Einw. von stabilem oder labilem Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid bei 145° (O., F.), von Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-endoanhydrid allein (SOHON, *Am.* **20** [1898], 262, 268) oder besser in Gegenwart von Zinkchlorid (O., F.) bei 130—140° sowie bei der Einw. von Saccharin in konz. Schwefelsäure bei 135—145° (O., F.) entsteht dagegen Pyrogallolsulfonphthalein. Gibt beim Erhitzen mit 6-Oxy-fluoron und Schwefelsäure auf 140—150° 6-Oxy-9-[2.3.4-trioxy-phenyl]-fluoron (SEN, SARKAR, *Am. Soc.* **47**, 1087). Beim Erhitzen mit Brenzschleimsäure in Gegenwart von Zinkchlorid auf 110—145° entsteht wahrscheinlich [2.3.4-Trioxy-phenyl]-furyl-(2)-keton (RENSHAW, NAYLOR, *Am. Soc.* **44**, 864). Veresterung mit Arsonoessigsäure: ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126; **124**, 202; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 281; *C.* **1929** I, 643. Reaktion mit Kautschukbromid in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid: GEIGER, *Helv.* **10**, 535.

E I 537, Z. 11—12 v. o. statt „α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäureäthylester" lies „β-Phenyl-α-benzoyl-propionsäureäthylester".

Biochemisches Verhalten.

Bei der Oxydation von Pyrogallol durch ein Tyrosinase-Präparat aus Mehlwürmern bei p_H 6,0 werden 1,5 Atome Sauerstoff aufgenommen (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1381). Bei der Oxydation von Pyrogallol mit Sauerstoff in Gegenwart von Phenoloxydase aus Lactarius vellereus wurde die Bildung von Wasserstoffperoxyd nachgewiesen (WIELAND, FISCHER, *B.* **59**, 1187). Luminescenz bei der Oxydation von Pyrogallol durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von oxydasehaltigem Material tierischen oder pflanzlichen Ursprungs:

HARVEY, *Am. J. Physiol.* **41**, 455; *C.* **1922** III, 680. Fernwirkung der Oxydation von Pyrogallol durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Meerrettich-Peroxydase auf das Wachstum von Hefe (mitogenetische Strahlung): SIEBERT, *Bio. Z.* **202**, 127. Über die Oxydation von Pyrogallol zu Purpurogallin durch Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Peroxydase-Präparaten verschiedenen Ursprungs vgl. z. B. VAN DER HAAR, *Bio. Z.* **113**, 27; SMIRNOW, *Bio. Z.* **155**, 4; WILLSTÄTTER, WEBER, *A.* **449**, 175; WI., *B.* **59**, 1872; BANSI, UCKO, *H.* **157**, 199, 216; **169**, 177; UCKO, BANSI, *H.* **159**, 237; LYON, *J. gen. Physiol.* **10**, 605; *C.* **1927** II, 269. Über weitere fermentative Oxydationen von Pyrogallol vgl. z. B. DE COULON, *C. r. Soc. Biol.* **83**, 1452; *C.* **1921** I, 299; CIAMICIAN, GALIZZI, *G.* **52** I, 14; ANNETT, *Biochem. J.* **16**, 766; MAWAS, *C. r. Soc. Biol.* **88**, 263; *C.* **1924** I, 354; LUTZ, *C. r.* **183**, 96; v. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **181**, 430; PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1379; JOYET-LAVERGNE, *C. r.* **186**, 595; PUGH, *Biochem. J.* **23**, 458, 466.

Bei der Oxydation eines Gemisches aus Pyrogallol und Pyrogallol-1-methyläther mit Wasserstoffperoxyd in Wasser in Gegenwart von Peroxydase erhält man Purpurogallin-monomethyläther; die unter den gleichen Bedingungen durchgeführte gemeinsame Oxydation von Pyrogallol und Brenzcatechin liefert ein analoges, nicht näher beschriebenes Produkt (WILLSTÄTTER, HEISS, *A.* **433**, 29).

Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 239; vgl. ferner MENSCHEL, *Ar. Pth.* **110**, 39; *C.* **1926** II, 50; ROBERTS, *Ber. Physiol.* **40**, 847; *C.* **1927** II, 2207. Entfernung von Pyrogallolflecken auf der Haut: BROEKSMIT, *Pharm. Weekb.* **60**, 1146; *C.* **1924** I, 216. — Reizwirkung auf das Keimen von Weizen: BECKER, *C.* **1926** II, 487. Toxische Wirkung auf Tabakpflanzen: CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* **51** I, 218; *R. A. L.* [5] **30** I, 7. Hemmung der durch Acetonhefe verursachten alkoholischen Gärung von Glucose durch Pyrogallol: DANN, QUASTEL, *Biochem. J.* **22**, 253. Wachstumshemmende Wirkung auf Bac. tuberculosis: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 133; *C.* **1925** I, 2699.

Verwendung; Analytisches.

Über das Verhalten von Pyrogallol als Gerbstoff vgl. THOMAS, KELLY, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 41; *C.* **1925** I, 2134. Überführung von Pyrogallol in wasserlösliche, als Gerbstoffe oder Textilhilfsmittel verwendbare Produkte durch Kondensation mit Formaldehyd oder Paraldehyd: ZINK, D.R.P. 344033; *C.* **1922** II, 834; *Frdl.* **13**, 687; mit Acetaldehyd: BAYER & Co., D.R.P. 347131; *C.* **1922** II, 480; *Frdl.* **14**, 1065; mit Aceton oder Aldol: BASF, D.R.P. 382217, 388680; *C.* **1924** I, 2660, 2661; *Frdl.* **14**, 579, 580.

Prüfung auf Reinheit: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 512.

Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 41. Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und spektroskopische Untersuchung von schwach alkal. Lösungen des entstehenden Azofarbstoffs: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* **48**, 811. Pyrogallol gibt mit Eisen(III)-chlorid in wäßr. Lösung zuerst eine Blaufärbung, die rasch in ein rötliches Braun übergeht (WASER, LABOUCHÈRE, SOMMER, *Helv.* **8**, 778 Anm.); bei folgendem Schütteln mit Calciumcarbonat erfolgt Farbenumschlag in Blau (ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* **41** [1926], 506). Pyrogallol gibt mit 0,1%iger Osmium(VIII)-oxyd-Lösung je nach der Konzentration rötlich-violette bis fast schwarze Färbungen; die Reaktion tritt noch bei einer Verdünnung von 1 : 2000000 auf und eignet sich zur colorimetrischen Bestimmung von Pyrogallol (MITCHELL, *Analyst* **49**, 162; *C.* **1924** II, 787). Pyrogallol gibt mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure eine rotbraune, in Gelb übergehende Färbung (VÁGI, *Fr.* **66**, 101). Nitrite und Nitrate erzeugen in einer Lösung von Pyrogallol in konz. Schwefelsäure rote bis violettbraune Färbungen (V., *Fr.* **66**, 104; DE NARDO, *C. r.* **188**, 563). Pyrogallol gibt mit Millons Reagens in der Kälte eine schwach braune Färbung, beim Erwärmen einen rötlich-gelben Niederschlag (ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* **41** [1926], 506). Gibt beim Erwärmen mit Dioxyaceton und Wasserstoffperoxyd in starker Salzsäure eine smaragdgrüne, auf Zusatz von Ammoniak in Blau übergehende Färbung (WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2** [1929], 261). Weitere Farbreaktionen erhält man z. B. mit seleniger Säure in konz. Schwefelsäure (erst dunkelbraun, dann schwarz) (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 813; *C.* **1926** II, 926), mit Phosphormolybdänsäure in Äther oder Wasser (grün, auf Zusatz von Ammoniak blau) (BRAUER, *Ch. Z.* **50**, 553; *C.* **1926** II, 1556; ALTERTHUM, *Z. ang. Ch.* **42**, 6), mit Molybdänsäure oder Phosphormolybdänsäure in saurer Lösung (braun) (MALAPRADE, *A. ch.* [10] **11**, 213, 216), mit Phosphormolybdänsäure + Wolframsäure in verd. Schwefelsäure (braun) (BEZSSONOFF, *Biochem. J.* **17**, 420; DOGADKIN, JANOWSKAJA, *Bio. Z.* **213**, 88) und mit Phosphormolybdänsäure + Ammoniummetavanadat in Schwefelsäure (grün, beim Erwärmen braun) (PARRI, *Giorn. Farm. Chim.* **73**, 133; *C.* **1924** II, 1836). Zur Farbreaktion mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure (E I 537) vgl. CELSI, *C.* **1928** I, 2850; WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 251; *C.* **1929** II, 2702; zur Farbreaktion mit Weinsäure in schwefel-

saurer Lösung (H 1076) vgl. WARE. Fällung von Pyrogallol durch basisches Bleiacetat in wäßr. Lösung: MEDLEY, *Pharm. J.* **117**, 150; *C.* **1926** II, 1530.

Analysengang zum Nachweis in pharmazeutischen Präparaten: ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* **41**, 503; *C.* **1926** II, 76. Versuch zum Nachweis neben anderen Phenolen durch Fällung mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2** [1929], 259.

Colorimetrische Bestimmung mit Hilfe von Osmium(VIII)-oxyd s. S. 1063. Pyrogallol neutralisiert bei der konduktometrischen Titration 2 Mol Natronlauge (KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* **112**, 193). Annähernde Bestimmung neben Brenzcatechin durch Oxydation von Pyrogallol mit Silbernitrat in saurer und von Brenzcatechin in neutraler Lösung: GOLDHAMMER, *Bio. Z.* **189**, 84.

Salze und additionelle Verbindungen des Pyrogallols.

Dipyrogallolborsäure $H[B(C_6H_4O_3)_2]$. *B.* Aus Pyrogallol und Borsäure in wäßr. Lösung; Isolierung erfolgt durch Umsetzung mit Anilin oder Pyridin und Erhitzen der Salze unter 2 mm Druck auf Temperaturen oberhalb 140° (MEULENHOFF, *R.* **44**, 159, 160). Nadeln. — Anilinsalz $C_6H_7N + H[B(C_6H_4O_3)_2]$. Tafeln. Schmilzt gegen 225° (M.).

Pyrogallolsalze von seltenen Erden: $HO\cdot Ce(C_6H_5O_3)_2$. Violetter Niederschlag (FERNANDES, *G.* **56**, 684). Verpufft bei ca. 90°. Oxydiert sich an der Luft unter Wärmeentwicklung. — $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Ce(C_6H_4O_3)+4H_2O$. Farblose Krystalle. Bräunt sich beim Aufbewahren an der Luft (F., *G.* **56**, 686). — Die farblosen Salze $HO\cdot La(C_6H_5O_3)_2$, $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot La(C_6H_4O_3)+4H_2O$, $HO\cdot Pr(C_6H_5O_3)_2$, $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Pr(C_6H_4O_3)+4H_2O$, $HO\cdot Nd(C_6H_5O_3)_2$ und $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Nd(C_6H_4O_3)+4H_2O$ gleichen den entsprechenden Cersalzen (F.).

Ammoniumsalz einer komplexen Titanverbindung $(NH_4)_3[Ti(OH)(C_6H_4O_3)_3] + 3H_2O$. Dunkelrotbraune Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (ROSENHEIM, SORGE, *B.* **53**, 938). — Ammoniumsalz der Tripyrogallolzinnsäure $(NH_4)_2[Sn(C_6H_4O_3)_3]+3H_2O$. Krystalle. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure $1H_2O$ (WEINLAND, MAIER, *Z. anorg. Ch.* **150**, 229).

Tripyrogallolarsensäure $H[As(C_6H_4O_3)_3]+5H_2O$. Zur Konstitution vgl. ROSENHEIM, THON, *Z. anorg. Ch.* **167**, 16. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Über Versuche zur Spaltung in opt. Antipoden vgl. R., TH., *Z. anorg. Ch.* **167**, 18. — $NH_4[As(C_6H_4O_3)_3]+3H_2O$. Krystalle. — $Ba[As(C_6H_4O_3)_3]_2+12H_2O$. Krystalle.

$HO\cdot SbC_6H_4O_3$. Herstellung wasserlöslicher Komplexverbindungen durch Umsetzung mit thioglykolsaurem Natrium: I. G. Farbenind., D.R.P. 458089; *C.* **1928** I, 2456; *Frdl.* **16**, 2633.

Molybdänsäure-pyrogallolate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 53: Molybdän [Berlin 1935], S. 340. Zur Formulierung vgl. a. FERNANDES, *R. A. L.* [6] **1**, 440; *G.* **55**, 428. — $(NH_4)H[MoO_3(C_6H_4O_3)]$. Dunkelorangerote Tafeln. Die wäßr. Lösung ist braunrot (WEINLAND, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **150**, 191). — $TlH[MoO_3(C_6H_4O_3)]+H_2O$. Hellbraune Krystalle. Leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol und Äther (F., *G.* **55**, 433). — Guanidinsalze: $H_2[MoO_3(C_6H_4O_3)]+CH_5N_3+H_2O$. Braune Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol (F., *G.* **55**, 432). — $H_2[MoO_3(C_6H_4O_3)]+2CH_5N_3+H_2O$. Dunkelrote Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, sehr schwer in Äther (F., *G.* **55**, 431). Lichtabsorption der wäßr. Lösung: F., *G.* **55**, 429. Zersetzt sich beim Erwärmen, bevor das Krystallwasser völlig entfernt ist.

$(NH_4)_2[MoO_2(C_6H_4O_3)_2]+5H_2O$. Schwarzrote, luftbeständige Tafeln (WEINLAND, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **150**, 193). Löst sich in Wasser mit tiefroter Farbe, läßt sich aber daraus nicht umkrystallisieren. — $K_2[MoO_2(C_6H_4O_3)_2]+H_2O$. Dunkelrote Blättchen. Löst sich in Wasser mit braunroter Farbe (W., Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **150**, 193). — $TlH[MoO_2(C_6H_4O_3)_2]$. Dunkelbraun (FERNANDES, *G.* **55**, 434). — Guanidinsalz $H_2[MoO_2(C_6H_4O_3)_2] + 2CH_5N_3$. Rote Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther (F., *G.* **55**, 433). Lichtabsorption in wäßr. Lösung: F., *G.* **55**, 429. Zersetzt sich oberhalb 110°. Wird im Vakuum bei 250° schwarz unter Erhaltung der Krystallform und des Glanzes. — $(NH_4)_3[C_6H_3(Mo_2O_7)_3]+NH_3+6H_2O$. Orangefarbene Tafeln oder Säulen. Löst sich in warmem Wasser mit braunroter Farbe, schwer löslich in Methanol und Alkohol (W., Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **150**, 194).

Wolframsäure-pyrogallolate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 54: Wolfram [Berlin 1933], S. 337. Zur Formulierung vgl. a. FERNANDES, *R. A. L.* [6] **1**, 440; *G.* **55**, 428. — $(NH_4)H[WO_3(C_6H_4O_3)]+H_2O$. Braunes, mikrokrystallines Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (FERNANDES, *G.* **55**, 437). — $KH[WO_3(C_6H_4O_3)]+H_2O$. Schwarzbraune Nadeln (F., *G.* **55**, 437). — $TlH[WO_3(C_6H_4O_3)]+H_2O$. Braun (F., *G.* **55**, 437). — $(NH_4)H[WO_2(C_6H_4O_3)_2]$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther; die Lösung in Wasser ist rot (F., *G.* **55**, 437).

Uransäure-pyrogallolate. Zur Formulierung vgl. FERNANDES, *R. A. L.* [6] **1**, 440; *G.* **55**, 428. — $(NH_4)H[UO_3(C_6H_4O_3)]+H_2O$. Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (F., *G.* **55**, 438). — $TlH[UO_3(C_6H_4O_3)]+H_2O$: F., *G.* **55**, 439.

Eisenpyrogallolate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 59: Eisen, Teil B [Berlin 1932], S. 552, 802. — Hydrazinsalz $H_3[Fe(C_6H_3O_3)_2]+N_2H_4$. Schwarzrote Krystalle (aus Methanol) (WEINLAND, *Z. ang. Ch.* **33**, 33). — $(NH_4)_8H_3[Fe_3(C_6H_3O_3)_5]+6H_2O$ (E I 537)[1]. Zur Konstitution vgl. WEINLAND, *Z. ang. Ch.* **33**, 33. Magnetische Suszeptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6**, 487; *C.* **1928** II, 2626.

Verbindung mit Triphenylcarbinol $3C_6H_6O_3+2C_{19}H_{16}O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 97° (KREMANN, HOHL, MÜLLER, *M.* **42**, 202). Bildet Eutektika mit Triphenylcarbinol (bei 65° und 30 Gew.-% Pyrogallol) und mit Pyrogallol (bei 76° und 51 Gew.-% Pyrogallol).

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus Pyrogallol.

Purpurogallin, Pyrogallochinon $C_{11}H_8O_5$ (H 1076; E I 538) s. Syst. Nr. 827.

Verbindung $C_6H_4O_3$ (H 1078; E I 539). Reagiert nicht mit o-Phenylendiamin (WREDE, STRACK, *H.* **177**, 183).

Pyrogallolbenzein (H 1080; E I 539). Ist als 4.5.6-Trioxy-9-phenyl-fluoron $C_{19}H_{12}O_5$ (Syst. Nr. 2560) erkannt worden (SEN, SINHA, *Am. Soc.* **45**, 2995; ORNDORFF, WANG, *Am. Soc.* **47**, 290).

Funktionelle Derivate des Pyrogallols.

1.2-Dioxy-3-methoxy-benzol, Pyrogallol-1-methyläther $C_7H_8O_3$, Formel I (H 1081; E I 539). *V.* Im Holzdestillat (WILLIAMS, LASSELLE, REED, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 853; *C.* **1926** I, 279). — Zur Bildung durch Methylieren von Pyrogallol mit Methyljodid in Gegenwart von methylalkoholischer Natronlauge vgl. W., L., R., *Ind. Eng. Chem.* **17**, 852. — Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung: W., L., R. Pyrogallol-1-methyläther liefert beim Erhitzen mit Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-endoanhydrid auf 135—145° Pyrogallolsulfonphthalein-monomethyläther (Syst. Nr. 1580) (ORNDORFF, FUCHS, *Am. Soc.* **48**, 1946). Gibt beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in Wasser in Gegenwart von Peroxydase 3-Methoxy-benzochinon-(1.2); bei analoger Behandlung eines Gemisches von Pyrogallol-1-methyläther und Pyrogallol erhält man Purpurogallinmonomethyläther (Formel II) (WILLSTÄTTER, HEISS, *A.* **433**, 29).

I. (O·CH₃; ·OH; ·OH) II. (CH₃·O; HO·; HO; CO—C·OH; CH—CH) III. (O·CH₃; ·OH; ·O·CH₃)

2-Oxy-1.3-dimethoxy-benzol, Pyrogallol-1.3-dimethyläther $C_8H_{10}O_3$, Formel III (H 1081; E I 540). Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 485; *Ph. Ch.* **102**, 333. F: 54—55° (BRAND, COLLISCHONN, *J. pr.* [2] **103**, 338). — Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung: WILLIAMS, LASSELLE, REED, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 852; *C.* **1926** I, 279. Gibt beim Erwärmen mit 1 Mol Sulfurylchlorid auf dem Wasserbad 4-Chlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther (KOHN, GUREWITSCH, *M.* **49**, 182). Bei der Einw. von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff erhält man je nach den Mengenverhältnissen 4-Chlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther (LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 2719), 4.5-Dichlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther (K., GU., *M.* **49**, 185) oder 4.5.6-Trichlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther (HUNTER, LE., *Am. Soc.* **48**, 1611; K., GU., *M.* **49**, 184); analog verläuft die Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff oder ohne Lösungsmittel (K., GRÜN, *M.* **46**, 86, 89; LE., *Am. Soc.* **48**, 798; HU., LE., *Am. Soc.* **48**, 1611). Bei der Einw. von Formaldehyd in verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur entsteht 4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzylalkohol (I. G. Farbenind., D.R.P. 453277; *C.* **1928** I, 2307; *Frdl.* **16**, 2832). Liefert bei längerer Einw. von Chloral oder Chloralhydrat in Gegenwart von Kaliumcarbonat Trichlormethyl-[4-oxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-carbinol (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **110**, 128; PAULY, STRASSBERGER, *B.* **62**, 2279). Beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure erhält man außer Pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat 2.4-Dimethoxy-3-acetoxy-acetophenon (BRAND, COLLISCHONN, *J. pr.* [2] **103**, 338); die letztgenannte Verbindung entsteht auch beim Behandeln mit Acetylchlorid und wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 1565). — Wirkung auf Paramaecien: HEGNER, SHAW, MANWELL, *Am. J. Hyg.* **8** [1928], 571; *C.* **1929** I, 413.

[1]) Für dieses Salz gibt WELO (*Phil. Mag.* [7] **6**, 487) 8 Mol Krystallwasser an.

1.2.3-Trimethoxy-benzol, Pyrogalloltrimethyläther $C_9H_{12}O_3 = C_6H_3(O\cdot CH_3)_3$ (H 1081; E I 540). Zur Darstellung aus Pyrogallol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung vgl. KOHN, GRÜN, *M.* **46**, 80; CHAPMAN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 3028. — F: 47° (CH., P., R.). Obere kritische Lösungstemperatur des Systems mit Glycerin: 230,5° (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1488).

Gibt mit 1 Mol Brom in Gegenwart von saurem Chinolinsulfat in kaltem Eisessig hauptsächlich 4-Brom-pyrogallol-trimethyläther, mit 2 Mol Brom in kaltem Tetrachlorkohlenstoff 4.6-Dibrom-pyrogallol-trimethyläther (KOHN, GRÜN, *M.* **46**, 80, 85). Beim Erwärmen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad entsteht 4-Chlor- bzw. 4-Brom-pyrogallol-trimethyläther (K., GUREWITSCH, *M.* **49**, 178). Pyrogalloltrimethyläther liefert bei der Einw. von 96—98%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur Pyrogalloltrimethyläther-sulfonsäure-(5) und geringe Mengen Pyrogallol-1.3-dimethyläther-sulfonsäure-(5) (ALIMCHANDANI, *Soc.* **125**, 541); die letztgenannte Verbindung hat wahrscheinlich auch in dem von KRAUSS, CREDE (*Am. Soc.* **39** [1917], 1434) aus Pyrogalloltrimethyläther und rauchender Schwefelsäure erhaltenen, als Pyrogalloltrimethyläther-sulfonsäure-(4 oder 5) (E I **11**, 73) angesehenen Produkt vorgelegen (AL., *Soc.* **125**, 540). Pyrogalloltrimethyläther gibt mit Bromcyan und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, zuletzt auf dem Wasserbad 2.3.4-Trimethoxy-benzonitril (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* **3**, 269). Beim Erwärmen mit 2-Mercapto-benzoesäure in konz. Schwefelsäure entsteht 2.3.4-Trimethoxy-thioxanthon (ROBERTS, SMILES, *Soc.* **1929**, 872).

1.2-Dioxy-3-äthoxy-benzol oder 1.3-Dioxy-2-äthoxy-benzol, Pyrogallol-1 (oder 2)-äthyläther $C_8H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 1082). Ein aus Pyrogallol und Äthyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung erhaltenes Präparat schmolz bei 90—92° (WILLIAMS, LASSELLE, REED, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 852; *C.* **1926** I, 279). — Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung: W., L., R.

1.2.3-Tribenzyloxy-benzol, Pyrogalloltribenzyläther $C_{27}H_{24}O_3 = C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Benzylchlorid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Aceton (BAKER, NODZU, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 77). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig und Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,19) in Eisessig 2.6-Dibenzyloxy-benzochinon-(1.4) und geringere Mengen 5(?)-Nitro-pyrogallol-tribenzyläther.

Pyrogallol-(1 oder 2)-acetat $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1082). Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 242.

Pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1082). *B.* Beim Kochen von Pyrogallol-1.3-dimethyläther mit Acetanhydrid (BRAND, COLLISCHONN, *J. pr.* [2] **103**, 344) oder mit Acetylchlorid (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **118**, 316; **121**, 256). — Kp_{11}: 150—151° (M.). — Geht bei der Einw. von Zinkchlorid bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 120° rasch in 2.3-Dioxy-4-methoxy-acetophenon über (M., *J. pr.* [2] **118**, 315, 316); beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur entsteht 4-Oxy-3.5-dimethoxy-acetophenon (M., *J. pr.* [2] **121**, 256). Wird durch Salpetersäure (D: ca. 1,41) unterhalb 20° zu 4-Nitro-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat, durch Salpetersäure (D: 1,5—1,53) unter Eiskühlung zu 4.6-Dinitro-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat nitriert (BR., C., *J. pr.* [2] **103**, 344, 349).

Pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-chloracetat $C_{10}H_{11}O_4Cl = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Pyrogallol-1.3-dimethyläther und Chloracetylchlorid bei 135° (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **118**, 319). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 65—66°. Kp_{15}: 182—183°. — Gibt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100° ω-Chlor-2.3.4-trioxy-acetophenon.

Pyrogallol-3-methyläther-1.2-diacetat $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 1083). F: 87—89° (PERKIN, STOREY, *Soc.* **1928**, 244). Kp_{15-17}: 183—185° (WILLIAMS, LASSELLE, REED, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 852).

Pyrogallol-2-methyläther-1.3-diacetat $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 1083). Nadeln (aus Ligroin). F: 60—63° (PERKIN, STOREY, *Soc.* **1928**, 244).

Pyrogalloltriacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$ (H 1083; E I 540). Darstellung durch Acetylierung von Pyrogallol: FERNANDÉZ, TORRES, *An. Soc. españ.* **21**, 29; *C.* **1923** III, 1261. — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° 4.6-Dinitro-pyrogallol-1(?)-acetat (KEHRMANN, POEHL, *Helv.* **9**, 489).

Pyrogallol-O¹-essigsäure, 2.3-Dioxy-phenoxyessigsäure $C_8H_8O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 1084 als Pyrogallol-O¹ oder O²-essigsäure beschrieben; zur Konstitution vgl. CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* **48**, 1360). — *B.* Bei der Einw. von Chloressigsäure oder Chloracetamid auf Pyrogallol in siedender verdünnter Natronlauge (CHR., *Am. Soc.* **48**, 1363). —

Nadeln (aus Wasser). F: 153—155,5°. Löslich in Aceton, Eisessig und Essigsäuremethylester, unlöslich in Chloroform und Petroläther.

2.3-Dioxy-phenoxyessigsäure-methylester $C_9H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3-Dioxy-phenoxyessigsäure und methylalkoholischer Salzsäure (CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* **48**, 1363). — Nadeln (aus Wasser). F: 156—157,5°. Löslich in Methanol, unlöslich in kaltem Wasser.

2.3-Dimethoxy-phenoxyessigsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Pyrogallol-1.2-dimethyläther und Chloressigsäure in siedender wäßriger Natronlauge (PFEIFFER, WILLEMS, *B.* **62**, 1248). — Nadeln (aus Benzol). F: 102,5—103°.

2.3-Dimethoxy-phenoxyacetylchlorid $C_{10}H_{11}O_4Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Dimethoxy-phenoxyessigsäure mit einem Gemisch von 1 Mol Phosphorpentachlorid und 6 Mol Phosphortrichlorid auf ca. 60° (PFEIFFER, WILLEMS, *B.* **62**, 1248). — An der Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{12}: 162°. — Zersetzt sich allmählich unter Violettfärbung.

β-[2.3-Dimethoxy-phenoxy]-propionsäure $C_{11}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Pyrogallol-1.2-dimethyläther mit β-Chlor-propionsäure in Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (PFEIFFER, OBERLIN, KONERMANN, *B.* **58**, 1957; PF., HAACK, WILLEMS, *B.* **61**, 296). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol, Benzol oder Wasser). F: 101,5° (PF., O., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser (PF., O., K.). — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in siedendem Benzol (PF., H., W.) oder beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Benzol und nachfolgenden Behandeln mit Aluminiumchlorid (PF., O., K.) 7.8-Dimethoxy-chromanon.

[2.3-Dimethoxy-phenoxyacetyl]-cyanessigsäuremethylester $C_{14}H_{15}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dimethoxy-phenoxyacetylchlorid mit der Natriumverbindung des Cyanessigsäuremethylesters in Benzol (PFEIFFER, WILLEMS, *B.* **62**, 1248). — Nadeln (aus Ligroin). F: 87—88°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine orangerote Färbung.

Substitutionsprodukte des Pyrogallols.

4-Chlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther $C_8H_9O_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pyrogallol-1.3-dimethyläther durch Einw. von 1 Mol Chlor in Schwefelkohlenstoff (LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 2719) oder durch Erwärmen mit 1 Mol Sulfurylchlorid auf dem Wasserbad (KOHN, GUREWITSCH, *M.* **49**, 182). — Flüssigkeit. Kp_{754}: 270—275° (unkorr.; geringe Zers.); Kp_{18}: 175° (K., G.); Kp_{12}: 154—156° (L.). Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Ligroin (L.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in 20%iger Essigsäure 2.2'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetramethoxy-diphenochinon-(4.4') und wenig 3-Chlor-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4)(?) (L.).

O·CH₃ / ·OH / ·O·CH₃ / Cl

4-Chlor-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_{11}O_3Cl = C_6H_2Cl(O \cdot CH_3)_3$ (H 1084). *B.* Beim Erwärmen von Pyrogalloltrimethyläther mit 1 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (KOHN, GUREWITSCH, *M.* **49**, 179). Aus 4-Chlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (K., G., *M.* **49**, 183). — $Kp_{748,5}$: 252—256° (unkorr.). — Bei der Einw. von Brom in Eisessig bei Zimmertemperatur entsteht 6-Chlor-4.5-dibrom-pyrogalloltrimethyläther. Liefert beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure ohne Lösungsmittel oder in Eisessig unter Kühlung 6-Chlor-4.5-dinitro-pyrogallol-trimethyläther.

4.5-Dichlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther $C_8H_8O_3Cl_2$, Formel I auf S. 1068. *B.* Beim Einleiten von 2 Mol mit Kohlendioxyd verd. Chlor in eine Lösung von Pyrogallol-1.3-dimethyläther in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (KOHN, GUREWITSCH, *M.* **49**, 185). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 103—104°. — Liefert bei der Einw. von Brom bei gewöhnlicher Temperatur 5.6-Dichlor-4-brom-pyrogallol-1.3-dimethyläther.

4.5.6-Trichlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther $C_8H_7O_3Cl_3$, Formel II auf S. 1068. *B.* Aus Pyrogallol-1.3-dimethyläther durch Einw. von 3 Mol Chlor in Schwefelkohlenstoff (HUNTER, LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 1611) oder von 3 Mol mit Kohlendioxyd verd. Chlor in Tetrachlorkohlenstoff (KOHN, GUREWITSCH, *M.* **49**, 184) unter Kühlung. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121,5° (H., L.), 121—122° (K., G.). Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (H., L.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur 3.5-Dichlor-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4) (H., L., *Am. Soc.* **48**, 1613; K., G., *M.* **49**, 186), bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in 50%iger Essigsäure bei 50—60° entsteht hauptsächlich 3.5-Dichlor-6-methoxy-2-[3.4.5-trichlor-2.6-dimethoxy-phenoxy]-benzochinon-(1.4) (H., L.).

4.5.6-Trichlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat $C_{10}H_9O_4Cl_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Cl_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.5.6-Trichlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther und Acetylchlorid in

Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (HUNTER, LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 1612). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 102—103°.

I. (O·CH₃; ·OH; ·O·CH₃; Cl·; Cl) II. (O·CH₃; Cl·; ·OH; Cl·; ·O·CH₃; Cl) III. (O·CH₃; ·OH; ·O·CH₃; Br) IV. (OH; ·OH; ·OH; Br)

4-Brom-pyrogallol-1.3-dimethyläther $C_8H_9O_3Br$, Formel III. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf Pyrogallol-1.3-dimethyläther in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur (LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 798). — Kp_{40}: 185—190°. — Beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Schwefelkohlenstoff entsteht 5.6-Dichlor-4-brom-pyrogallol-1.3-dimethyläther. Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in 50%iger Essigsäure 2.2′-Dibrom-3.5.3′.5′-tetramethoxy-diphenochinon-(4.4′) und geringe Mengen 3-Brom-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4).

4-Brom-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_{11}O_3Br = C_6H_2Br(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Als Hauptprodukt beim Bromieren von Pyrogalloltrimethyläther mit 1 Mol Brom in Gegenwart von saurem schwefelsaurem Chinolin in Eisessig unter Kühlung (KOHN, GRÜN, *M.* **46**, 85). Beim Erwärmen von Pyrogalloltrimethyläther mit 1 Mol Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad (K., GUREWITSCH, *M.* **49**, 178). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp: 260° bis 266° (unkorr.) (K., GR.). — Liefert mit 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff 4.6-Dibrom-pyrogallol-trimethyläther (K., GR.). Wird durch kalte rauchende Salpetersäure zu 6-Brom-4.5-dinitro-pyrogalloltrimethyläther nitriert (K., GR.).

4 (oder 5)-Brom-pyrogallol $C_6H_5O_3Br$, Formel IV oder V (H 1085). *B.* Beim Behandeln von Pyrogallol mit 1 Mol Brom in Gegenwart von Chinolinsalzen in Eisessig (ROSENMUND, KUHNHENN, *B.* **56**, 1266, 1268). — Krystalle (aus Toluol, Chloroform oder Wasser).

Triacetat $C_{12}H_{11}O_6Br = C_6H_2Br(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 4 (oder 5)-Brom-pyrogallol und Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin (ROSENMUND, KUHNHENN, *B.* **56**, 1266). — Tafeln (aus Eisessig). F: 118°.

5.6-Dichlor-4-brom-pyrogallol-1.3-dimethyläther $C_8H_7O_3Cl_2Br$, Formel VI. *B.* Aus 4.5-Dichlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther und unverd. Brom (KOHN, GUREWITSCH, *M.* **49**, 186). Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4-Brom-pyrogallol-1.3-dimethyläther in Schwefelkohlenstoff (LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 798). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127—128° (L.), 117—118° (K., G.). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, unlöslich in Wasser (L.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 5-Chlor-3-brom-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4) (L., *Am. Soc.* **48**, 800).

V. (OH; ·OH; Br·; ·OH) VI. (O·CH₃; Cl·; ·OH; Cl·; ·O·CH₃; Br) VII. (O·CH₃; ·OH; Br·; ·O·CH₃; Br) VIII. (OH; Br·; ·OH; ·OH; Br)

5.6-Dichlor-4-brom-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat $C_{10}H_9O_4Cl_2Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Cl_2Br(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5.6-Dichlor-4-brom-pyrogallol-1.3-dimethyläther und Acetylchlorid (LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 799). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 97—98°.

4.5-Dibrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther $C_8H_8O_3Br_2$, Formel VII. *B.* Aus Pyrogallol-1.3-dimethyläther und 2 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff (KOHN, GRÜN, *M.* **46**, 89). — Krystalle (aus Benzin). F: 75—76° (K., GR.). — Beim Einleiten von 1 Mol mit Kohlendioxyd verd. Chlor in die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung entsteht 6-Chlor-4.5-dibrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther (K., GUREWITSCH, *M.* **49**, 184).

4.5-Dibrom-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_{10}O_3Br_2 = C_6HBr_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 4.5-Dibrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther und Dimethylsulfat in Kalilauge (KOHN, GRÜN, *M.* **46**, 90). — Öl. Kp_{748}: 308—313° (unkorr.). — Liefert beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure in Eisessig 5.6-Dibrom-4-nitro-pyrogallol-trimethyläther.

4.6(?)-Dibrom-pyrogallol $C_6H_4O_3Br_2$, Formel VIII (H 1085; E I 540). *B.* Beim Behandeln von Pyrogallol mit 2 Mol Brom in Gegenwart von Pyridinsalzen oder Chinolinsalzen in Eisessig (ROSENMUND, KUHNHENN, *B.* **56**, 1266). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160° (Zers.). Löst sich sehr leicht in Wasser; die Lösung scheidet sofort ein Monohydrat vom Schmelzpunkt 137° (Zers.) aus.

4.6-Dibrom-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_{10}O_3Br_2 = C_6HBr_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. der berechneten Mengen Brom auf Pyrogalloltrimethyläther oder auf 4-Brom-pyrogallol-

trimethyläther in Tetrachlorkohlenstoff (KOHN, GRÜN, *M.* **46**, 79, 80, 86). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp_{748}: 294—296° (unkorr.; geringe Zers.). — Liefert beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure in Eisessig 4.6-Dibrom-5-nitro-pyrogallol-trimethyläther.

4.6(?)-Dibrom-pyrogallol-triacetat $C_{12}H_{10}O_6Br_2 = C_6HBr_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ (H 1085). *B.* Aus 4.6(?)-Dibrom-pyrogallol und Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin (ROSENMUND, KUHNHENN, *B.* **56**, 1267). — F: 145°. Löslich in Aceton und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

x.x-Dibrom-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_{10}O_3Br_2 = C_6HBr_2(O \cdot CH_3)_3$ (E I 540). Nach ALIMCHANDANI (*Soc.* **125**, 540) hat in dieser Verbindung vielleicht x.x-Dibrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther (s. E I 540) vorgelegen.

6-Chlor-4.5-dibrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther $C_8H_7O_3ClBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Brom auf 4-Chlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther in Schwefelkohlenstoff (LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 2720). Beim Einleiten von mit Kohlendioxyd verd. Chlor in eine Lösung von 4.5-Dibrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther in Tetrachlorkohlenstoff (KOHN, GUREWITSCH, *M.* **49**, 184). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 124—125° (L.), 123—124° (K., G.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (L.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Schwefelkohlenstoff 5-Chlor-3-brom-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4) (L.).

6-Chlor-4.5-dibrom-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_9O_3ClBr_2 = C_6ClBr_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 4-Chlor-pyrogalloltrimethyläther und Brom in Eisessig (KOHN, GUREWITSCH, *M.* **49**, 181). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 57—58°.

6-Chlor-4.5-dibrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat $C_{10}H_9O_4ClBr_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6ClBr_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Chlor-4.5-dibrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther und Acetylchlorid (LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 2720). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 107—108°.

Tribrompyrogallol $C_6H_3O_3Br_3 = C_6Br_3(OH)_3$ (H 1085; E I 540). *B.* Beim Kochen von 4.6-Dibrom-5-nitro-pyrogallol-trimethyläther mit 66%iger Bromwasserstoffsäure und Eisessig (KOHN, GRÜN, *M.* **46**, 82). — Nadeln (aus Benzin). F: 168—171° (Zers.) (K., G.). — Eisen(III)-salz $FeC_6O_3Br_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von Tribrompyrogallol und Eisen(II)-sulfat in verd. Natronlauge mit Sauerstoff (ZETZSCHE, *A.* **435**, 262). Dunkelblaues, beim Aufbewahren braun werdendes Pulver.

4.5.6-Tribrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther $C_8H_7O_3Br_3 = HO \cdot C_6Br_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf Pyrogallol-1.3-dimethyläther ohne Lösungsmittel (KOHN, GRÜN, *M.* **46**, 86) oder in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (HUNTER, LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 1611) oder auf Pyrogallol-1.3-dimethyläther-sulfonsäure-(5) in heißem Wasser (ALIMCHANDANI, *Soc.* **125**, 542). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol), Tafeln (aus Benzol + Ligroin). Monoklin (HLAWATSCH, *M.* **46**, 87). F: 134—135° (AL.), 134° (K., GR.), 133,5° (H., L.). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Ligroin und Wasser (H., L.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung je nach den Bedingungen 3.5-Dibrom-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4) (H., L., *Am. Soc.* **48**, 1612; K., GUREWITSCH, *M.* **49**, 186) oder 3.5-Dibrom-6-methoxy-2-[3.4.5-tribrom-2.6-dimethoxy-phenoxy]-benzochinon-(1.4) (H., L.); die letztgenannte Verbindung entsteht auch bei der Oxydation mit Blei(IV)-oxyd in Eisessig oder in Benzol in Gegenwart von Natriumsulfat oder mit Natriumnitrit in Eisessig (H., L.). — Natriumsalz. $NaC_8H_6O_3Br_3 + 4H_2O$. Schuppen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther (H., L.). — Kaliumsalz. Krystalle (K., GR.).

Tribrompyrogallol-trimethyläther $C_9H_9O_3Br_3 = C_6Br_3(O \cdot CH_3)_3$ (H 1085). *B.* Aus 4.5.6-Tribrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther und Dimethylsulfat in Alkalilauge (ALIMCHANDANI, *Soc.* **125**, 543; KOHN, GRÜN, *M.* **46**, 89). Bei der Einw. von Brom auf Pyrogallol-trimethyläther-sulfonsäure-(5) in Wasser (AL., *Soc.* **125**, 542). — Prismen (aus Alkohol). F: 75° bis 77° (AL.), 73—74° (K., GR.).

4.5.6-Tribrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat $C_{10}H_9O_4Br_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.5.6-Tribrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther und Acetylchlorid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (HUNTER, LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 1611). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 113—114°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

4-Nitro-pyrogallol-1.3-dimethyläther $C_8H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von 4-Nitro-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat mit heißer Natronlauge (BRAND, COLLISCHONN, *J. pr.* [2] **103**, 345). — Gelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 67—68°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform, schwer in kaltem Wasser.

4-Nitro-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$ (H 1086). *B.* Aus 4-Nitro-pyrogallol-1.3-dimethyläther und Dimethylsulfat in Natronlauge (BRAND, COLLISCHONN, *J. pr.* [2] **103**, 346).

4-Nitro-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat $C_{10}H_{11}O_6N = O_2N\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von Pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat mit konz. Salpetersäure (D: ca. 1,41) unterhalb 20° (BRAND, COLLISCHONN, *J. pr.* [2] **103**, 344). — Gelbrote Krystalle (aus Alkohol). F: 92—93°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser.

5-Nitro-pyrogallol $C_6H_5O_5N$, s. nebenstehende Formel (H 1086). *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-pyrogallol-trimethyläther mit einem Gemisch von 66%iger Bromwasserstoffsäure und Eisessig (KOHN, GRÜN, *M.* **46**, 83). — Grünlichgelbe Prismen mit $^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). Monoklin (HLAWATSCH). Schmilzt wasserfrei bei 194—196° (unkorr.; Zers.).

OH; ·OH; O_2N·; ·OH

5-Nitro-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$ (H 1086; E I 541). Geschmolzener 5-Nitro-pyrogallol-trimethyläther gibt bei der Einw. von überschüssigem Chlor auf dem Wasserbad ohne Katalysator 4-Chlor-5-nitro-pyrogallol-trimethyläther, in Gegenwart von wenig Eisenpulver 4.6-Dichlor-5-nitro-pyrogallol-trimethyläther (KOHN, GUREWITSCH, *M.* **49**, 180, 182). Beim Behandeln mit Brom erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbad entsteht 4.6-Dibrom-5-nitro-pyrogallol-trimethyläther (K., G., *M.* **49**, 179).

5(?)-Nitro-pyrogallol-tribenzyläther $C_{27}H_{23}O_5N = O_2N\cdot C_6H_2(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Neben überwiegenden Mengen 2.6-Dibenzyloxy-benzochinon-(1.4) beim Behandeln von Pyrogalloltribenzyläther mit Salpetersäure (D: 1,19) in Eisessig (BAKER, NODZU, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 77).

4-Chlor-5-nitro-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_{10}O_5NCl$, Formel I. *B.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in geschmolzenen 5-Nitro-pyrogallol-trimethyläther auf dem Wasserbad (KOHN, GUREWITSCH, *M.* **49**, 180). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78°. — Liefert bei gelindem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure 6-Chlor-4.5-dinitro-pyrogallol-trimethyläther.

4.6-Dichlor-5-nitro-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_9O_5NCl_2$, Formel II. *B.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in 5-Nitro-pyrogallol-trimethyläther in Gegenwart von wenig Eisenpulver auf dem Wasserbad (KOHN, GUREWITSCH, *M.* **49**, 182). — Tafeln (aus Alkohol). F: 103—104°.

5.6-Dibrom-4-nitro-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_9O_5NBr_2$, Formel III. *B.* Durch Nitrieren von 4.5-Dibrom-pyrogallol-trimethyläther mit rauchender Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung (KOHN, GRÜN, *M.* **46**, 90). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 84—86°.

I.: O·CH3; ·O·CH3; O2N·; ·O·CH3; Cl
II.: O·CH3; Cl·; ·O·CH3; O2N·; ·O·CH3; Cl
III.: O·CH3; Br·; ·O·CH3; Br·; ·O·CH3; NO2
IV.: O·CH3; Br·; ·O·CH3; O2N·; ·O·CH3; Br
V.: OH; O2N·; ·OH; ·OH; NO2

4.6-Dibrom-5-nitro-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_9O_5NBr_2$, Formel IV. *B.* Beim Nitrieren von 4.6-Dibrom-pyrogallol-trimethyläther mit rauchender Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung (KOHN, GRÜN, *M.* **46**, 81). Aus 5-Nitro-pyrogallol-trimethyläther und Brom bei gewöhnlicher Temperatur (K., GUREWITSCH, *M.* **49**, 179). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Monoklin-prismatisch, (HLAWATSCH, *M.* **46**, 81). F: 114° (K., GU., *M.* **49**, 173, 179). — Liefert beim Kochen mit einem Gemisch aus 66%iger Bromwasserstoffsäure und Eisessig Tribrompyrogallol (K., GR.).

4.6-Dinitro-pyrogallol $C_6H_4O_7N_2$, Formel V (H 1087). *B.* Beim Kochen von 4.6-Dinitro-pyrogallol-1(?)-acetat mit Wasser oder Alkohol (KEHRMANN, POEHL, *Helv.* **9**, 489). — Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

4.6-Dinitro-pyrogallol-1.3-dimethyläther $C_8H_8O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H(OH)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4.6-Dinitro-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat mit 1n-Natronlauge (BRAND, COLLISCHONN, *J. pr.* [2] **103**, 350). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 162—163°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser.

4.6-Dinitro-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_{10}O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H(O\cdot CH_3)_3$ (E I 541). *B.* Aus 4.6-Dinitro-pyrogallol-1.3-dimethyläther und Dimethylsulfat in Natronlauge (BRAND, COLLISCHONN, *J. pr.* [2] **103**, 350). — F: 87—88°.

4.6-Dinitro-pyrogallol-1(?)-acetat $C_8H_6O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H(OH)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Pyrogalloltriacetat mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° (KEHRMANN, POEHL, *Helv.* **9**, 489). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser.

4.6-Dinitro-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat $C_{10}H_{10}O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von Pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat mit Salpetersäure (D: 1,5—1,53) unter Kühlung (BRAND, COLLISCHONN, *J. pr.* [2] **103**, 349). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 127—128°. Leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Verseifung mit heißer 1 n-Natronlauge den Dimethyläther (S. 1070); stärkere Natronlauge bewirkt vollständige Zersetzung.

6-Chlor-4.5-dinitro-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_9O_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel (X = Cl). *B.* Aus 4-Chlor-pyrogallol-trimethyläther und rauchender Salpetersäure ohne Lösungsmittel oder in Eisessig unter Kühlung (KOHN, GUREWITSCH, *M.* **49**, 180, 183). Bei gelindem Erwärmen von 4-Chlor-5-nitro-pyrogallol-trimethyläther mit rauchender Salpetersäure (K., GU., *M.* **49**, 181). — Prismen (aus Alkohol). F: 118—119°.

(Formel: $O \cdot CH_3$; X; $O \cdot CH_3$; O_2N; $O \cdot CH_3$; NO_2)

6-Brom-4.5-dinitro-pyrogallol-trimethyläther $C_9H_9O_7N_2Br$, s. obenstehende Formel (X = Br). *B.* Aus 4-Brom-pyrogallol-trimethyläther und rauchender Salpetersäure unter Kühlung mit Eis (KOHN, GRÜN, *M.* **46**, 86). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135°.

[KNOBLOCH]

2. ***1.2.4-Trioxy-benzol, Oxyhydrochinon*** $C_6H_6O_3$, s. nebenstehende Formel (H 1087; E I 541). Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: ROUYER, *C. r.* **180**, 1935. Lichtabsorption bei Gegenwart von Ammoniummolybdat und Ammoniumwolframat in wäßr. Lösung: FERNANDES, *G.* **56**, 419, 420. Einfluß von Oxyhydrochinon auf das elektrische Leitvermögen von Borsäure in Wasser bei 25°: BÖESEKEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 190; *C.* **1926** I, 26. Oxyhydrochinon hemmt die Autoxydation von Acrolein (MOUREU, DUFRAISSE, *C. r.* **175**, 128).

(Formel: OH; OH; OH)

Bei der Oxydation von Oxyhydrochinon durch Sauerstoff, Wasserstoffperoxyd oder Kaliumpersulfat in alkal. Lösung entsteht eine Huminsäure (ELLER, *A.* **431**, 148). Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)- oder Eisen(III)-ammoniumsulfat in verd. Schwefelsäure bei 0°: WIELAND, FRANKE, *A.* **457**, 56. Oxyhydrochinon gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Wasser bei 100—110° oder in Alkohol bei 135—140° unter 40—50 Atm. Druck ein glasartiges Gemisch stereoisomerer Oxychinite, das bei 260—280° destilliert (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **174**, 618). Nimmt bei 7—8-tägigem Erhitzen mit $NaHSO_3$-Lösung auf dem Wasserbad, am besten bei Gegenwart von wenig Zinn(II)-chlorid 2 Mol $NaHSO_3$ auf (FUCHS, ELSNER, *B.* **57**, 1228). Gleichgewicht der Reaktion mit Arsenigsäure und mit Arsonoessigsäure in Eisessig bei 25°: ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 281; *C.* **1929** I, 643. Oxyhydrochinon liefert mit Chinon in konzentrierter wäßriger Lösung ein schwarzes, unschmelzbares Produkt der ungefähren Zusammensetzung $C_{12}H_8O_6$ (STOLTZENBERG, STOLTZENBERG-BERGIUS, *H.* **111**, 10). Beim Erhitzen von 4 Mol Oxyhydrochinon mit 1 Mol Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-endoanhydrid auf 100° entstehen 2.4.5-Trioxy-benzophenon-sulfonsäure-(2') und Oxyhydrochinon-sulfonphthalein (Syst. Nr. 2957); die letztgenannte Verbindung entsteht als einziges Reaktionsprodukt beim Erhitzen von 2 Mol Oxyhydrochinon mit 1 Mol Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-endoanhydrid auf 130°, mit 1 Mol Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-chlorid unter vermindertem Druck auf 120° oder mit 2.4.5-Trioxy-benzophenon-sulfonsäure-(2') auf 140° (ORNDORFF, WILLARD, *Am. Soc.* **51**, 1468). Liefert beim Erhitzen mit Saccharin und Zinkchlorid auf 160—170° im Wasserstoffstrom Oxyhydrochinon-sulfamphthalein (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4442) (DUTT, *Soc.* **121**, 2391). — Wird durch Peroxydase von Tumoren der Chorioidea oxydiert (MAWAS, *C. r. Soc. Biol.* **88**, 263; *C.* **1924** I, 354).

(Formel: HO; HO; O; OH; OH; C; $C_6H_4 < SO_2 > NH$)

Oxyhydrochinon gibt in äther. Lösung mit Phosphormolybdänsäure eine blaue Färbung, die sich auf Zusatz von Ammoniak nicht verändert (BRAUER, *Ch. Z.* **50**, 553; *C.* **1926** II, 1556; ALTHETHUM, *Z. ang. Ch.* **42**, 6).

Verbindung mit Uran(VI)-oxyd und Pyridin $C_6H_6O_3 + UO_3 + C_5H_5N + H_2O$. Mikrokrystalliner dunkelbrauner Niederschlag (FERNANDES, *G.* **56**, 421).

1.4-Dioxy-2-methoxy-benzol, Oxyhydrochinon-2-methyläther, 2.5-Dioxy-anisol $C_7H_8O_3$, s. nebenstehende Formel (H 1088; E I 542). Zur Bildung durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Vanillinnatrium (DAKIN, *Am.* **42** [1909], 492) vgl. DIMROTH, EBER, WEHR, *A.* **446**, 147. — Krystalle (aus Chloroform). F: 88—88,5°.

(Formel: OH; $O \cdot CH_3$; OH)

1.2.4-Trimethoxy-benzol, Oxyhydrochinontrimethyläther $C_9H_{12}O_3 = C_6H_3(O\cdot CH_3)_3$ (H 1088; E I 542). *B.* Aus 2.4.5-Trioxy-benzoesäure durch Einw. von Dimethylsulfat in wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (BARGELLINI, MARTEGIANI, *G.* **42** II [1912], 353). — Oxyhydrochinontrimethyläther kondensiert sich bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in Alkohol mit Benzhydrol zu 2.4.5-Trimethoxy-triphenylmethan; reagiert analog mit 2.4.5.4'-Tetramethoxy-benzhydrol in Alkohol und mit [2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol in Eisessig (SZÉKI, *B.* **56**, 2468). Beim Behandeln mit Aceton und konz. Schwefelsäure in Eisessig entstehen 1.1.5-Trimethyl-3.3-bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-cyclohexen-(4) und Oxyhydrochinon-trimethyläther-sulfonsäure-(x) (Sz., *B.* **56**, 2465). Gibt mit 1 Mol Phthalaldehydsäure in kalter 73%iger Schwefelsäure 3-[2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-phthalid und reagiert analog mit Opiansäure und mit Nitroopiansäure; bei der Kondensation mit $^1/_2$ Mol Opiansäuremethylester in 73%iger Schwefelsäure entsteht 3.4.2'.4'.5'.2''.4''.5''-Oktamethoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)-methylester (Syst. Nr. 1240) (Sz., *B.* **62**, 1373, 1374). Beim Sättigen einer Lösung von Oxyhydrochinon-trimethyläther und Alloxan in verd. Alkohol mit Chlorwasserstoff unter Kühlung bildet sich 5-Oxy-5-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-barbitursäure (SZÉKI, *B.* **56**, 2466).

E I 542, Z. 24 v. o. hinter „Anilid" füge ein „der 2.4.5-Trimethoxy-benzoesäure".

2.5.3'-Trioxy-diphenyläther $C_{12}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 1089). Ist als 2.4.2'.5'-Tetraoxy-diphenyl (S. 1128) erkannt worden (PUMMERER, HUPPMANN, *B.* **60**, 1444).

1.2.4-Triacetoxy-benzol, Oxyhydrochinontriacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$ (H 1089; E I 542). Bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung entsteht eine Huminsäure (ELLER, *A.* **431**, 149). Liefert beim Behandeln mit Eisessig und konz. Salzsäure und Sättigen des Reaktionsgemisches mit Chlor unter Kühlung 1.2.5.5-Tetrachlor-cyclohexen-(1)-trion-(3.4.6) (ZINCKE, WEISHAUPT, *A.* **437**, 94). Beim Erhitzen mit Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-endoanhydrid auf 140° erhält man Oxyhydrochinon-sulfonphthalein (Syst. Nr. 2957) (ORNDORFF, WILLARD, *Am. Soc.* **51**, 1470).

6-Chlor-2-[2.4.6-trichlor-phenoxy]-hydrochinon, 3.2'.4'.6'-Tetrachlor-2.5-dioxy-diphenyläther $C_{12}H_6O_3Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Chlor-2-[2.4.6-trichlor-phenoxy]-benzochinon-(1.4) mit Schwefeldioxyd in wäßr. Aceton (HUNTER, MORSE, *Am. Soc.* **48**, 1621). Neben 6-Chlor-5-anilino-2-[2.4.6-trichlor-phenoxy]-benzochinon-(1.4) beim Erhitzen von 6-Chlor-2-[2.4.6-trichlor-phenoxy]-benzochinon-(1.4) mit 0,5 Mol Anilin und etwas konz. Salzsäure in Alkohol (H., M.). — Nadeln (aus Chloroform). F: 169°. — Wird durch Bleidioxyd in Eisessig zu 6-Chlor-2-[2.4.6-trichlor-phenoxy]-benzochinon-(1.4) oxydiert.

3.5.6-Trichlor-1.2.4-trioxy-benzol, 3.5.6-Trichlor-oxyhydrochinon $C_6H_3O_3Cl_3 = C_6Cl_3(OH)_3$ (H 1089). *B.* Beim Behandeln von 1.2.5.5-Tetrachlor-cyclohexen-(1)-trion-(3.4.6) mit Zinn(II)-chlorid-Lösung und wenig konz. Salzsäure in Äther unter Kühlung (ZINCKE, WEISHAUPT, *A.* **437**, 95). Durch Reduktion von Trichloroxychinon mit Zink und Salzsäure in Äther (Z., W.). — Bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure entsteht Trichloroxychinon.

3.5.6-Tribrom-1.2.4-trioxy-benzol, 3.5.6-Tribrom-oxyhydrochinon $C_6H_3O_3Br_3 = C_6Br_3(OH)_3$ (H 1090). *B.* Beim Behandeln von 1.2.5.5-Tetrabrom-cyclohexen-(1)-trion-(3.4.6) mit Zinn(II)-chlorid-Lösung und wenig Salzsäure in Äther unter Kühlung (ZINCKE, WEISHAUPT, *A.* **437**, 98). Aus Tribromoxychinon durch Reduktion mit wäßriger schwefliger Säure (Z., W.). — Nadeln (aus Benzol). F: 138° (Zers.). Färbt sich an der Luft allmählich rötlich. Löst sich in Alkalien unter Zersetzung mit grünlicher Farbe. — Wird durch Salpetersäure zu Tribromoxychinon oxydiert.

5-Nitro-1.2.4-trimethoxy-benzol, 5-Nitro-oxyhydrochinon-trimethyläther $C_9H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel (H 1090; E I 543). *B.* Aus 4.5-Dinitro-veratrol und Natriummethylat-Lösung (PARIJS, *R.* **48**, 560). Bei der Einw. eines Gemisches aus absol. Salpetersäure und Acetanhydrid auf Asarylaldehyd bei —10° (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 197). Durch allmählichen Zusatz einer Mischung gleicher Volumina rauchender Salpetersäure (D: 1,48) und Eisessig zu 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon, zu 2.4.5.2'.4'.5'.2''.4''.5''-Enneamethoxy-triphenylmethan, zu 2.4.5.4'-Tetramethoxy-benzhydrol oder zu 2.4.5-Trimethoxy-phenyl-α-naphthyl-carbinol in Eisessig unter Kühlung (SZÉKI, *B.* **62**, 1374). — F: 130° (VAN A.).

2-Phenylsulfon-hydrochinon, 2.5-Dioxy-diphenylsulfon $C_{12}H_{10}O_4S$, s. nebenstehende Formel (H 1091). *B.* Aus Benzolsulfonsäurehydrazid und 2 Mol Chinon in verd. Salzsäure bei ca. 25°, neben 4-Oxy-benzoldiazoniumchlorid (BORSCHE, FRANK, *A.* **450**, 79). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 196° (B., F.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 250°

bis 270° neben anderen Produkten ein untrennbares Gemisch von viel 2-Phenylsulfon-benzochinon-(1.4) und wenig 1.4-Dioxo-1.4-dihydro-diphenylensulfid; dieses liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Acetanhydrid auf dem Wasserbad 2.5-Diacetoxy-diphenylsulfid und 1.4-Diacetoxy-diphenylensulfid, bei Zimmertemperatur 2.5-Diacetoxy-diphenylsulfoxyd und 1.4-Diacetoxy-diphenylensulfid (HINSBERG, *B.* **56**, 2009).

2-p-Tolylsulfon-hydrochinon, [2.5-Dioxy-phenyl]-p-tolyl-sulfon, 2′.5′-Dioxy-4-methyl-diphenylsulfon $C_{13}H_{12}O_4S = (HO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chinon auf p-Toluolsulfonsäure in schwefelsaurer Lösung (BORSCHE, FRANK, *A.* **450**, 82). Aus p-Toluolsulfonsäurehydrazid und Chinon in verd. Salzsäure bei ca. 25°, neben 4-Oxybenzoldiazoniumchlorid (B., F.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 211°.

[2.5-Dioxy-phenyl]-hydrindyl-(5)-sulfon, 5-[2.5-Dioxy-phenylsulfon]-hydrinden $C_{15}H_{14}O_4S = (HO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$. Unbeständige Krystalle (aus verd. Methanol). F: 200—201° (BORSCHE, POMMER, *B.* **54**, 106).

2-Phenylmercapto-hydrochinon-diacetat, 2.5-Diacetoxy-diphenylsulfid $C_{16}H_{14}O_4S = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2.5-Dioxy-diphenylsulfon mit Phosphorpentoxyd auf 250—270° und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Zinkstaub auf dem Wasserbad (HINSBERG, *B.* **56**, 2009). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 65°. Leicht löslich in Methanol und den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge und etwas Alkohol unreines 2.5-Dioxy-diphenylsulfid [1]). Liefert mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd und Eisessig auf dem Wasserbad 2.5-Diacetoxy-diphenylsulfoxyd.

2-Phenylsulfin-hydrochinon-diacetat, 2.5-Diacetoxy-diphenylsulfoxyd $C_{16}H_{14}O_5S = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot SO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2.5-Dioxy-diphenylsulfon mit Phosphorpentoxyd auf 250—270° und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und Acetanhydrid bei Zimmertemperatur (HINSBERG, *B.* **56**, 2009, 2010). Durch Oxydation von 2.5-Diacetoxy-diphenylsulfid mit Wasserstoffperoxyd und Eisessig auf dem Wasserbad (HINSBERG, *B.* **56**, 2011). — Schuppen (aus Methanol). F: 95°. Leicht löslich in Methanol; die Lösungen in Alkohol und in Essigsäure sind gelb.

2-Phenylsulfon-hydrochinon-diacetat, 2.5-Diacetoxy-diphenylsulfon $C_{16}H_{14}O_6S = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 2.5-Dioxy-diphenylsulfon mit Acetanhydrid (HINSBERG, *B.* **56**, 2012). — Blättchen oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. — Wird durch verd. Natronlauge zu 2.5-Dioxy-diphenylsulfon verseift.

Thioschwefelsäure-S-[2.5-dioxy-phenylester], Hydrochinonthiosulfonsäure $C_6H_6O_5S_2 = (HO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot SO_3H$ (H 1092). — Kaliumsalz. $KC_6H_5O_5S_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (HELLER, *J. pr.* [2] **108**, 271), Tafeln (aus Wasser) (RZYMKOWSKI, *Z. El. Ch.* **31**, 374). Oxydiert sich in alkal. Lösung unter Gelbfärbung (H.).

1.2-Dimethoxy-4-mercapto-benzol, 3.4-Dimethoxy-phenylmercaptan, 4-Mercapto-veratrol $C_8H_{10}O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Veratrol-sulfonsäure-(4)-chlorid mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Äther (FRIES, KOCH, STUKENBROCK, *A.* **468**, 172). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{14}: 138°. Färbt sich nach einiger Zeit schwach gelb. — Wird durch Wasserstoffperoxyd in Alkohol zu 3.4.3′.4′-Tetramethoxy-diphenyldisulfid oxydiert (F., K., ST., *A.* **468**, 173). Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 2.3.6.7-Tetramethoxy-thianthren (F., K., ST., *A.* **468**, 173). Beim Kochen mit 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfinsäure-(1) in schwach alkalischer Lösung entsteht 4-Nitro-3′.4′-dimethoxy-diphenylsulfid-sulfinsäure-(2) (F., K., ST., *A.* **468**, 197).

O·CH₃ → $O \cdot CH_3$, $O \cdot CH_3$, SH

5.5′-Dinitro-2.2′-bis-[3.4-dimethoxy-phenylmercapto]-diphenyldisulfid $C_{28}H_{24}O_8N_2S_4 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot S-]_2$. *B.* Aus 4-Nitro-3′.4′-dimethoxy-diphenylsulfid-sulfinsäure-(2) bei kurzem Erwärmen mit Bromwasserstoff und Eisessig und Zufügen von Natriumdisulfit (FRIES, KOCH, STUKENBROCK, *A.* **468**, 198). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 196°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Benzin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett. — Beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure entsteht 6-Nitro-2.3-dimethoxy-thianthren.

3.4.3′.4′-Tetramethoxy-diphenyldisulfid $C_{16}H_{18}O_4S_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von 3.4-Dimethoxy-phenylmercaptan mit Wasserstoffperoxyd in Alkohol (FRIES, KOCH, STUKENBROCK, *A.* **468**, 173). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 89°.

---

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] DIMROTH, KRAFT, AICHINGER, *A.* **545** [1940], 127.

6.6'-Dinitro-3.4.3'.4'-tetramethoxy-diphenylsulfid $C_{16}H_{16}O_8N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-4-nitro-veratrol mit Natriumsulfid in Alkohol (FRIES, KOCH, STUKENBROCK, *A.* **468**, 189). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 209°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff, mäßig in Benzol und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe.

1-Oxy-2.4-dimercapto-benzol, 2.4-Dimercapto-phenol $C_6H_6OS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Phenol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid mit Zink und Salzsäure in Äther (POLLAK, RIESZ, *M.* **53/54**, 94). — Gelbliche, mit Öl durchsetzte Masse. — Gibt beim Kochen mit Pikrylchlorid in Alkohol 2.4-Bis-pikrylmercapto-phenol. Beim Behandeln einer konzentrierten alkalischen Lösung von 2.4-Dimercapto-phenol mit der berechneten Menge Dimethylsulfat entsteht 2.2' (oder 4.4')-Dimethoxy-5.5' (oder 3.3')-bis-methylmercapto-diphenyldisulfid. Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Kalilauge erhält man das Tribenzoat. — Verhalten als Färbebeizmittel: P., R., *M.* **53/54**, 97. — Bleisalz. Unlöslich.

1-Methoxy-2.4-dimercapto-benzol, 2.4-Dimercapto-anisol $C_7H_8OS_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(SH)_2$. *B.* Durch Reduktion von Anisol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid mit Zink und Schwefelsäure (GEBAUER-FÜLNEGG, v. MEISSNER, *M.* **50**, 57). — Blättchen (aus Benzin). F: 51°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Die Lösung in Chloroform gibt beim Behandeln mit feuchtem Chlor wieder Anisol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid.

1-Methoxy-2.4-bis-methylmercapto-benzol, 2.4-Bis-methylmercapto-anisol $C_9H_{12}OS_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Methylierung von 2.4-Dimercapto-anisol mit Dimethylsulfat (POLLAK, RIESZ, *M.* **53/54**, 96). — Krystalle (aus Alkohol). F: 38—39°. Leicht löslich in Äther und Essigester.

2.4-Bis-pikrylmercapto-phenol $C_{18}H_8O_{13}N_6S_2 = HO\cdot C_6H_3[S\cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dimercapto-phenol mit Pikrylchlorid in Alkohol (POLLAK, RIESZ, *M.* **53/54**, 95). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 155°. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Beim Erwärmen mit 2 Mol Kaliumhydroxyd in Alkohol entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 2699).

2.4-Bis-pikrylmercapto-anisol $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3[S\cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 190—194° (POLLAK, RIESZ, *M.* **53/54**, 96).

2.4-Bis-acetylmercapto-anisol $C_{11}H_{12}O_3S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(S\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 62° (POLLAK, RIESZ, *M.* **53/54**, 96).

2.4-Bis-carbäthoxymercapto-anisol $C_{13}H_{16}O_5S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(S\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 30—32° (POLLAK, RIESZ, *M.* **53/54**, 96).

2.4-Bis-carboxymethylmercapto-anisol $C_{11}H_{12}O_5S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 142—144° (POLLAK, RIESZ, *M.* **53/54**, 96). Leicht löslich in Essigester, schwer in Alkohol und Eisessig.

2.2' (oder 4.4')-Dimethoxy-5.5' (oder 3.3')-bis-methylmercapto-diphenyldisulfid $C_{16}H_{18}O_2S_4 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(S\cdot CH_3)\cdot S-]_2$. *B.* Aus 2.4-Dimercapto-phenol beim Behandeln mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat in konzentrierter alkalischer Lösung (POLLAK, RIESZ, *M.* **53/54**, 95). — Blättchen (aus Alkohol). Verändert sich von etwa 80° an und schmilzt bei etwa 200°.

Tris-[2.4-dioxy-phenyl]-selenoniumhydroxyd $C_{18}H_{16}O_7Se = [(HO)_2C_6H_3]_3Se\cdot OH$. — Chlorid $C_{18}H_{15}O_6Se\cdot Cl$. *B.* Entsteht beim Behandeln von 3 Mol Resorcin mit 1 Mol Selenoxychlorid in Chloroform oder Eisessig (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 3269). Krystalle mit 1 C_3H_6O (aus Alkohol + Aceton). F: 206°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton und Eisessig, unlöslich in Chloroform und Benzol. Löslich in siedendem Wasser mit blaßroter Farbe, beim Abkühlen scheidet sich eine Gallerte aus. Leicht löslich in Natronlauge. Wird durch Bromwasser vollkommen zersetzt. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine purpurrote Färbung. Färbt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure grün.

2.4.2'.4'-Tetramethoxy-diphenyltellurdichlorid $C_{16}H_{18}O_4Cl_2Te = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3]_2TeCl_2$. *B.* Neben 2.4-Dimethoxy-phenyltellurtrichlorid (Syst. Nr. 1591a) beim Erhitzen von Resorcindimethyläther mit Tellurtetrachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad (MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 2312). — Schuppen (aus Alkohol). F: 204—205°. — Wird beim Erwärmen mit verd. Kalilauge unter Bildung von Resorcindimethyläther gespalten.

Bis-[2.4-dimethoxy-phenyl]-ditellurid $C_{16}H_{18}O_4Te_2 = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3]_2Te_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dimethoxy-phenyltellurtrichlorid (Syst. Nr. 1591a) mit Kaliumpyrosulfit in Wasser (MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 2313). — Orangebraune Nadeln oder Prismen (aus Benzol). F: 134—135°. Ziemlich schwer löslich in Äther und Ligroin mit orangeroter Farbe, unlöslich in Wasser. Gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine purpurrote Färbung.

3.3'-Dioxy-4.4'-dimethoxy-diphenylditellurid, Guajacyltellurid $C_{14}H_{14}O_4Te_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3-Oxy-4-methoxy-phenyl-tellurtrichlorid (Syst. Nr. 1591a) mit Kaliumpyrosulfit in Wasser bei 0° (MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 2314). — Orangebraune Nadeln (aus Benzol). F: 117 bis 118° (Zers.). (M., D.). Ziemlich schwer löslich in Benzol, Chloroform und Äther mit roter Farbe, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in verd. Natronlauge und in Sodalösung mit orangegelber Farbe, durch Mineralsäuren fällbar (M., D.). Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol (M., D.). — Bactericide Wirkung: M., COOPER, RAWSON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 107 T; *C.* **1926** II, 1054. — Die Lösung in Natronlauge liefert auf Zusatz von Chloressigsäure einen purpurblauen Niederschlag, der sich in trocknem Zustand bald zersetzt (M., D.).

HO OH
$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3\cdot Te_2\cdot C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$

3. ***1.3.5-Trioxy-benzol, Phloroglucin*** $C_6H_6O_3$, s. nebenstehende Formel (H 1092; E I 545). Zur Konstitution vgl. SONN, WINZER, *B.* **61**, 2303.

OH
HO· ·OH

Physikalische Eigenschaften.

Nach mikroskopischen Beobachtungen geben die Krystalle des Dihydrats bei 10 Min. langem Erwärmen auf 50—55° oder bei rascherem Erwärmen zwischen 55° und 90° das gesamte Krystallwasser ab; wasserfreies Phloroglucin schmilzt unter Zersetzung bei 215° bis 220° (KOFLER, BRANDSTÄTTER, *Chemie* **55** [1942], 77). Mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und 79°: 0,312 cal/g (PADOA, *G.* **52** II, 203). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol, Wasser, konzentrierter und verdünnter Essigsäure und Natriumäthylat-Lösung: MORTON, ROGERS, *Soc.* **127**, 2700. Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2403.

100 g siedendes p-Cymol lösen 0,12 g (WHEELER, *Am. Soc.* **42**, 1844). Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: ROUYER, *C. r.* **180**, 1936. Dichte und Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22°: ZAHN, *R.* **45**, 786. Oberflächenspannung der gesättigten Lösung in Benzol bei 25°: SWEARINGEN, *J. phys. Chem.* **32**, 1349. Bewegung auf Wasser: KARCZAG, ROBOZ, *Bio. Z.* **162**, 23. Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle: KOLTHOFF, VAN DER GOOT, *R.* **48**, 277. Entwässernde Wirkung von Phloroglucin auf Gelatinesole: DE JONG, *R.* **43**, 55; **48**, 500. Verhält sich bei der Leitfähigkeitstitration wie ein zweiwertiges Phenol (vgl. H 1095) (KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* **112**, 194). Bestimmung der Acidität auf polarimetrischem Wege aus dem hemmenden Einfluß auf die Drehungsänderung von Glucose in Gegenwart von Kalilauge: GROOT, *Bio. Z.* **139**, 194.

Phloroglucin hemmt oder begünstigt je nach der Konzentration die Autoxydation von Acrolein (MOUREU, DUFRAISSE, *C. r.* **174**, 259 Anm.; **175**, 130). Hemmt die Autoxydation von α-Furyläthylen (M., D., JOHNSON, *Bl.* [4] **43**, 588).

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Phloroglucin geht beim Erhitzen auf 320—350° unter Luftabschluß erst in Phloroglucid, dann unter Entwicklung von Kohlendioxyd und geringen Mengen Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan in huminsäureartige amorphe Produkte über (HAGEMANN, *Z. ang. Ch.* **42**, 359; vgl. RUHEMANN, *Erdöl Teer* **5**, 456; *C.* **1929** II, 3264). Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in verd. Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen(II)- oder Eisen(III)-ammoniumsulfat bei 0°: WIELAND, FRANKE, *A.* **457**, 56. Phloroglucin liefert bei längerer Einw. von Chlordioxyd in Wasser bei Gegenwart von Vanadiumchlorid im Dunkeln Oxalsäure (SCHMIDT, HAAG, SPERLING, *B.* **58**, 1400). Über die Bildung von Huminsäuren bei der Oxydation von Phloroglucin durch Kaliumpersulfat in Sodalösung im Rohr bei 120° vgl. ELLER, *A.* **431**, 153. Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung: WILLIAMS, LASSELLE, REED, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 852; *C.* **1926** I, 279. Bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom wird etwas Kohlendioxyd entwickelt (VAN DER HAAR, *R.* **48**, 1172). Bei der trocknen Destillation in Gegenwart von Aluminiumpulver im Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Strom bei 500—540° entsteht hauptsächlich Benzol neben Phenol, Resorcin und Diphenyl (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 105; *C.* **1928** I, 2370). Phloroglucin gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Wasser bei 135—140° und ca. 40 Atm. Druck

ein bei 245—260° siedendes gelatinöses Gemisch stereoisomerer Phloroglucite (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **174**, 617).

Phloroglucin reagiert mit überschüssigem Brom unter Bildung von 2.4.4.6.6-Pentabrom-cyclohexen-(1)-ol-(1)-dion-(3.5) (Syst. Nr. 694) (COOPER, WOODHOUSE, *Biochem. J.* **17**, 603). Nimmt in methylalkoholischer Lösung innerhalb 15 Sek. 5 Atome Brom auf; bei längerer Reaktionsdauer wird kein Brom mehr aufgenommen (SONN, WINZER, *B.* **61**, 2305); in wäßr. Lösung entsteht unter Aufnahme von 3 Atomen Brom zunächst das unlösliche Tribromphloroglucin, das durch 2 weitere Atome Brom wieder aufgelöst wird; ein 6. Atom Brom bewirkt eine ölige Fällung (FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* **46**, 2503). Relative Geschwindigkeit der Bildung der einzelnen Bromierungsstufen bei der Einw. von Brom in Wasser, auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Resorcin: F., H., JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2227, 2228; vgl. F., *Am. Soc.* **48**, 1634. Über die Addition von Natriumdisulfit bei sehr langem Erhitzen von Phloroglucin mit $NaHSO_3$-Lösung auf dem Wasserbad vgl. FUCHS, *B.* **54**, 245. Phloroglucin gibt beim Eintragen in 10 Tle. Chlorsulfonsäure bei gewöhnlicher Temperatur Phloroglucintrisulfonsäure; mit 20—50 Tln. Chlorsulfonsäure erhält man bei mehrtägigem Aufbewahren oder bei 3-stdg. Erhitzen auf 160° Phloroglucindisulfonsäure-dichlorid, bei 9-stdg. Erhitzen auf 150—160° Pentachlorphenol, bei 70-stdg. Erhitzen auf 150—160° Hexachlorbenzol; bei 2-stdg. Erhitzen mit 50 Tln. Chlorsulfonsäure und 25 Tln. Natriumchlorid auf 180—200° entstehen Hexachlorbenzol, Pentachlorphenol und Spuren von Chloranil (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 538, 544, 550). Gleichgewicht der Reaktion Phloroglucin + $KHCO_3 \rightleftarrows$ phloroglucincarbonsaures Kalium + H_2O bei 40°, 49° und 60°: WIDMER, *Ph. Ch.* [A] **140**, 186. Gleichgewicht der Reaktion mit Arsenigsäure in Eisessig bei 25°: ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126.

Einw. von Acetylen auf Phloroglucin bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Quecksilberoxyd in Alkohol: WENZKE, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **46**, 180. Beim Behandeln von Acrolein mit Wasserstoffperoxyd und Phloroglucin-Salzsäure entsteht ein tief purpurroter Niederschlag der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_6$ oder $C_{15}H_{12}O_6$; dasselbe Produkt entsteht anscheinend auch bei Anwendung von Epihydrinaldehyd-diäthylacetal statt Acrolein (POWICK, *J. agric. Res.* **26**, 336, 346; *C.* **1925** I, 177). Phloroglucin gibt mit Benzoylacetaldehyd in Ameisensäure oder in Eisessig + wenig Salzsäure eine Verbindung $C_{30}H_{22}O_7$ (s. bei Benzoylacetaldehyd, Syst. Nr. 672); beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung der Komponenten in Äther oder Eisessig unter Ausschluß von Feuchtigkeit entsteht Chrysinidinchlorid (Syst. Nr. 2423) (PRATT, ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1976).

Phloroglucin liefert mit überschüssiger konzentrierter Ameisensäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{13}H_{12}O_7$ (S. 1078) (SCHWENK, *J. pr.* [2] **103**, 105). Beim Kochen mit Eisessig und Zinkchlorid entsteht 5.7-Dioxy-2-[2.4.6-trioxy-phenyl]-4-methylen-chroman (Syst. Nr. 2455) (SEN, GHOSH, *Soc.* **117**, 62). Beim Leiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phloroglucin in Essigester erhält man ein viscoses Öl und geringe Mengen einer in gelben Nadeln krystallisierenden Verbindung (vielleicht 1.3.6.8-Tetraoxy-9-methyl-xanthyliumchlorid) (PRATT, ROBINSON, *Soc.* **123**, 744). Phloroglucin liefert mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol + Äther 2.4.6-Trioxy-acetophenon (K. W. ROSENMUND, SCHULZ, *Ar.* **1927**, 318); analoge Reaktionen wurden z. B. mit Benzoylchlorid, Phenylessigsäurechlorid, Anisoylchlorid und mit 4-[Carbäthoxy-oxy]-benzoylchlorid (K. W. ROSENMUND, M. ROSENMUND, *B.* **61**, 2609, 2610), mit β-Phenyl-propionsäurechlorid (R., R.; SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 113; *C.* **1928** II, 1885) und mit β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäurechlorid (SH., SA.) ausgeführt. Phloroglucin gibt mit Zimtsäurechlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol hauptsächlich 5.7-Dioxy-flavanon neben wenig Cinnamoylphloroglucin (2'.4'.6'-Trioxy-chalkon), Tricinnamoylphloroglucin und anderen Produkten (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 111; *C.* **1928** II, 1885; K. W. ROSENMUND, M. ROSENMUND, *B.* **61**, 2611); unter denselben Bedingungen erhält man bei der Einw. von 4-Methoxy-zimtsäurechlorid (SH., SA., *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 113) und von 4-[Carbomethoxy-oxy]-zimtsäurechlorid (R., R.) hauptsächlich die entsprechenden Flavanone und Cinnamoylphloroglucine, bei der Einw. von 3.4-Methylendioxy-zimtsäurechlorid und von 3.4-Dimethoxy-zimtsäurechlorid (SH., SA., *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 114; **49**, 5; *C.* **1928** II, 1885; **1929** I, 1941) hauptsächlich die entsprechenden Flavanone, bei der Einw. von 4-[Carbäthoxy-oxy]-zimtsäurechlorid, von 3.4-[Dicarbomethoxy- oder Dicarbäthoxy-oxy]-zimtsäurechlorid und von 3-Methoxy-4-[carbäthoxy-oxy]-zimtsäurechlorid (SH., SA., *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 117; **49**, 7; *C.* **1929** I, 244, 1942) hauptsächlich die entsprechenden Cinnamoylphloroglucine und Dicinnamoylphloroglucine.

Einw. von β-Chlor-propionitril und von Acrylsäurenitril bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid in Äther: LANGLEY, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 2330. Phloroglucin gibt bei der Umsetzung mit 3-Nitro-benzonitril bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid in Äther und folgenden Hydrolyse mit Wasser 3'-Nitro-2.4.6-trioxy-benzophenon; reagiert analog mit 4-Nitro-benzonitril, aber nicht mit 2-Nitro-benzonitril (YAMASHITA, *Bl. chem. Soc. Japan* **3**, 182; *C.* **1928** II, 1561). Liefert mit Malonitril in Äther beim Einleiten von Chlor-

wasserstoff nach SONN (*B.* **50** [1917], 1295) das salzsaure Imid des 2-Cyanacetyl-phloroglucins (E I **10**, 502), nach SHINODA (*J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 111; *C.* **1928** I, 333) 5.7-Dioxy-2.4-dimino-chroman (Syst. Nr. 2553).

Gibt beim Behandeln mit Oxyacetonitril und Chlorwasserstoff in Äther und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser 4.6-Dioxy-cumaranon (Syst. Nr. 2419) (SLATER, STEPHEN, *Soc.* **117**, 316, 317). Liefert mit 2-Oxy-5-methoxy-benzonitril in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid das Hydrochlorid des 1.3-Dioxy-7-methoxy-xanthon-imids (Syst. Nr. 2556) (SHINODA, *Soc.* **1927**, 1984). Beim Erhitzen von Phloroglucin mit 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und Zinkchlorid in Eisessig auf 115° erhält man 5.7-Dioxy-4′-methyl-[cyclohexeno-1′.2′: 3.4-cumarin] (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2533) (SEN, BASU, *J. indian chem. Soc.* **5**, 475; *C.* **1928** II, 2241). Phloroglucin liefert mit Benzoylcyanid in Äther bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 0° das Hydrochlorid des 4.6-Dioxy-2-imino-3-phenyl-3-[2.4.6-trioxy-phenyl]-cumarans (Syst. Nr. 2569) und reagiert analog mit 4-Chlor-benzoylcyanid, 2- und 4-Methoxy-benzoylcyanid und 3.4.5-Trimethoxy-benzoylcyanid (BORSCHE, WALTER, NIEMANN, *B.* **62**, 1362; MARSH, STEPHEN, *Soc.* **127**, 1636). Gibt beim Erhitzen mit Phenylformylessigsäureäthylester bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd in Xylol auf 160° eine in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 308—310° (Zers.) krystallisierende Verbindung, deren Acetat bei 255—256° schmilzt (BAKER, *Soc.* **1927**, 2898). Bei der Umsetzung mit Phenylcyanbrenztraubensäureäthylester in Eisessig in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff bei 50° entsteht 5.7-Dioxy-3-phenyl-cumarin-carbonsäure-(4)-äthylester (BORSCHE, NIEMANN, *B.* **62**, 2045). Gleichgewicht der Reaktion mit Arsonoessigsäure in Eisessig bei 25°: ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 281; *C.* **1929** I, 643.

Phloroglucin liefert beim Erhitzen mit Diphensäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 160—170° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 2843) (DUTT, *Soc.* **123**, 227) und reagiert analog mit 3-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2) in Gegenwart von etwas Schwefelsäure bei 150—170° (TEWARI, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **3**, 164; *C.* **1926** II, 1647) und mit Saccharin in Gegenwart von Zinkchlorid bei 180—190° (DUTT, *Soc.* **121**, 2391).

Über Bildung eines Azofarbstoffs bei der Einw. von Phloroglucin auf diazotierte Wolle oder Seide vgl. GROOT, *Chem. Weekb.* **21**, 453; *C.* **1925** I, 168.

E I 546, Z. 17 v. o. statt „α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäureäthylester“ lies „β-Phenyl-α-benzoyl-propionsäureäthylester“.

Zersetzung durch Bodenbakterien: GRAY, THORNTON, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **73**, 78; *C.* **1928** I, 1052. Oxydation durch pflanzliche Oxydasen: v. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **181**, 430. Hemmung der durch Acetonhefe verursachten alkoh. Gärung von Glucose: DANN, QUASTEL, *Biochem. J.* **22**, 253. Toxische Wirkung auf Paramaecien: HEGNER, SHAW, MANWELL, *Am. J. Hyg.* **8** [1928], 571. Weitere Angaben über das physiologische Verhalten von Phloroglucin s. bei J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 244.

Analytisches.

Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 346; E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 497.

Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe verschiedener Reaktionen: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 41.

Phloroglucin gibt in äther. Lösung mit Phosphormolybdänsäure und Ammoniak eine blaue Färbung (BRAUER, *Ch. Z.* **50**, 553; *C.* **1926** II, 1556; ALTERTHUM, *Z. ang. Ch.* **42**, 6). Gibt in konz. Schwefelsäure mit Ammoniummetavanadat eine schwarzgrüne, beim Erwärmen in Schwarz übergehende Färbung (PARRI, *Giorn. Farm. Chim.* **72**, 246; *C.* **1924** I, 692), mit Selendioxyd oder Natriumselenit in konz. Schwefelsäure eine smaragdgrüne Färbung (LEVINE, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 813; *C.* **1926** II, 926). Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium und konz. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **67**, 567; *C.* **1926** II, 2207; **1928** I, 1557

Beim Zusatz von Phloroglucin zu einer mit Hypobromit vorbehandelten Lösung von Aceton oder Acetaldehyd entsteht eine violette Färbung (PITTARELLI, *Arch. Farmacol. sperim.* **29**, 79; *C.* **1920** IV, 616). Farbreaktionen mit Formaldehyd, Dioxyaceton und Weinsäure in konz. Schwefelsäure: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 252, 263; *C.* **1929** II, 2702; mit verschiedenen Aldehyden in alkoh. Schwefelsäure: EKKERT, *P. C. H.* **68**, 563; *C.* **1927** II, 2696; **1928** I, 1558; in salzsaurer Lösung: LYNN, LEE, *J. am. pharm. Assoc.* **12**, 419; *C.* **1923** IV, 353; mit Furfurol, Methylfurfurol und mit Oxymethylfurfurol in salz-

saurer Lösung: KLINGSTEDT, *Fr.* **66**, 139. Die Farbreaktion beim Erhitzen mit Pentosen und konz. Salzsäure (E I 546) wird zweckmäßig unter Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt (WONG, *Chin. J. Physiol.* **2**, 257; *C.* **1928** II, 2492).

Phloroglucin gibt mit Formaldehyd und konz. Salzsäure einen gelben, in Alkohol unlöslichen Niederschlag (ZAMPARO, *Boll. chim.-farm.* **68**, 162; *C.* **1929** II, 28). Versuche zum Nachweis neben anderen Phenolen durch Fällung mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung: WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 258; *C.* **1929** II, 2703. Analysengang zum Nachweis von Phloroglucin in pharmazeutischen Präparaten: ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* **41** [1926], 503.

Salze und Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus Phloroglucin.

$C_6H_3(O\cdot HgCl)_3$. Gelblicher Niederschlag. Zersetzt sich bei 160° (NEOGI, CHATTERJI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 227; *C.* **1928** II, 982). Unlöslich in verd. Natronlauge, löslich in konz. Salzsäure unter Zersetzung. — Uranylsalz $(UO_2)_3(C_6H_3O_3)_2+7H_2O$. Hellbraun, mikrokrystallin. Zersetzt sich bei 155—160° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 240, 258). — Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

Phloroglucid $C_{12}H_{10}O_5 = C_{12}H_5(OH)_5$ (H 1099; E I 546). *B.* Durch Kochen von Phloroglucintrisulfonsäure oder deren Kaliumsalz mit Salzsäure (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 549).

Verbindung $C_{13}H_{12}O_7$. *B.* Aus Phloroglucin und überschüssiger konzentrierter Ameisensäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (SCHWENK, *J. pr.* [2] **103**, 105). — Orangefarbenes Krystallpulver (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt noch nicht bei 300°. Verliert bei längerem Erhitzen auf 150° 1 Mol Wasser. Löst sich in alkoh. Alkali mit gelbroter Farbe.

Funktionelle Derivate des Phloroglucins.

1.3-Dioxy-5-methoxy-benzol, Phloroglucinmonomethyläther $C_7H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$ (H 1101; E I 547). Bei 15-stdg. Kochen mit α-Chlor-acetessigsäure-äthylester und Natriumäthylat-Lösung entsteht 6-(oder 4)-Oxy-4-(oder 6)-methoxy-3-methyl-cumaron-carbonsäure-(2)-äthylester (KARRER, GLATTFELDER, WIDMER, *Helv.* **3**, 557).

1-Oxy-3.5-dimethoxy-benzol, Phloroglucindimethyläther $C_8H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (H 1101). Darstellung aus Phloroglucin und gesättigter methylalkoholischer Salzsäure nach WEIDEL, POLLACK (*M.* **21**, 22): PRATT, ROBINSON, *Soc.* **125**, 193; FREUDENBERG, FIKENTSCHER, WENNER, *A.* **442**, 318. — Kp_{35}: 198—200° (P., R.).

Beim Erhitzen von Phloroglucindimethyläther mit je 5 Tln. Bariumoxyd und Kieselgur auf 280° bilden sich geringe Mengen Phloroglucin-trimethyläther (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER, *A.* **441**, 167). Zersetzt sich weitgehend beim Kochen mit wasserfreiem Hydrazin (FR., ORTHNER, FI., *A.* **436**, 296). Bei kurzem Erwärmen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Phloroglucindimethyläther und Benzoylaceton in Äther entsteht 5.7-Dimethoxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (WALKER, HEILBRON, *Soc.* **127**, 688). Phloroglucindimethyläther gibt bei der Umsetzung mit Acetonitril in Äther unter Durchleiten von Chlorwasserstoff und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser 2-Oxy-4.6-dimethoxy-acetophenon und 2-Oxy-4.6-dimethoxy-1.3-diacetyl-benzol (SHINODA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 111; *C.* **1928** I, 333); gibt bei der analogen Umsetzung mit Benzonitril bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid in Äther 4-Oxy-2.6-dimethoxy-benzophenon und wenig 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzophenon (KARRER, LICHTENSTEIN, *Helv.* **11**, 795), bei der Umsetzung mit Piperonylsäurenitril bei Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther bei 60° 4-Oxy-2.6-dimethoxy-3′.4′-methylendioxy-benzophenon (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] **123**, 103); führt man die Reaktion mit Piperonylsäurenitril bei Gegenwart von Eisenchlorid und Chlorwasserstoff in Äther bei Zimmertemperatur aus, so erhält man 4-Oxy-2.6-dimethoxy-3′.4′-methylendioxy-benzophenon und geringere Mengen 6-Oxy-2.4-dimethoxy-3′.4′-methylendioxy-benzophenon (H., F., *J. pr.* [2] **123**, 100).

Nachweis durch Überführung in den Trimethyläther und dessen Dibromderivat oder in Phloroglucin-dimethyläther-phenacyläther (F: 89°): FREUDENBERG, ORTHNER, FIKENTSCHER, *A.* **436**, 295.

1.3.5-Trimethoxy-benzol, Phloroglucintrimethyläther $C_9H_{12}O_3 = C_6H_3(O\cdot CH_3)_3$ (H 1101; E I 547). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Phloroglucindimethyläther mit Bariumoxyd und Kieselgur auf 280° (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER, *A.* **441**, 167). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von O.O.O-Tricarbomethoxy-phloroglucin mit Platinschnitzeln auf 300—320° (FR., *B.* **53**, 1425). Beim Behandeln einer Lösung von Phloroglucintriacetat in Methanol mit Dimethylsulfat und 50%iger wäßriger Kalilauge (FR., *A.* **433**, 237). — *Darst.* Aus Phloroglucin durch aufeinanderfolgende Methylierung mit gesättigter methyl-

alkoholischer Salzsäure und mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge (FR., *B.* **53**, 1425). — Absorptionsspektrum in Lösung: MORTON, ROGERS, *Soc.* **127**, 2700. Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 1,8 (verd. Lösung, Benzol) (WILLIAMS, *Phys. Z.* **29** [1928], 684).

Nimmt bei der Titration mit Brom in Chloroform 4 Atome Brom auf (SONN, WINZER, *B.* **61**, 2305). Gibt bei der Umsetzung mit Acetonitril in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit Wasser 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] **123**, 97; SHINODA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 112; *C.* **1928** I, 333); reagiert analog mit Chloracetonitril bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in Äther (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER, *A.* **441**, 168) und mit Homoveratrumsäure-nitril in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther (FR., CARRARA, COHN, *A.* **446**, 91). Beim Schütteln mit Phthalylchlorid und Zinkchlorid in Äther entsteht Phloroglucinphthalein-hexamethyläther (LUND, *Soc.* **1928**, 1573). Phloroglucintrimethyläther liefert in alkoh. Salzsäure mit Phthalaldehydsäure 3-[2.4.6-Trimethoxyphenyl]-phthalid, mit Terephthalaldehydsäure 2′.4′.6′.2″.4″.6″-Hexamethoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(4) (LUND, *Soc.* **1928**, 1572).

1-Oxy-3-methoxy-5-äthoxy-benzol, Phloroglucin-monomethyläther-monoäthyläther $C_9H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Phloroglucinmonomethyläther mit etwas mehr als der berechneten Menge Diazoäthan (SPÄTH, WESSELY, *M.* **49**, 240). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 50—51°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure 2-Methoxy-6-äthoxy-chinon.

1-Oxy-3.5-diäthoxy-benzol, Phloroglucindiäthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 1103). F: 75—76° (SPÄTH, WESSELY, *M.* **49**, 239). — Liefert bei der Oxydation mit der doppelten Menge Chromtrioxyd in Essigsäure 2.6-Diäthoxy-chinon.

1.3.5-Triäthoxy-benzol, Phloroglucintriäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_3$ (H 1103). Tesla-Luminescenzspektrum: MACMASTER, RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2403.

1.3.5-Triacetoxy-benzol, Phloroglucintriacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$ (H 1104; E I 547). *B.* Aus Phloroglucin und Acetanhydrid in Pyridin (FREUDENBERG, *A.* **433**, 237). — F: 105° (DUTT, *Soc.* **127**, 2051), 105—106° (F.). Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 2,4 (verd. Lösung; Benzol) (WILLIAMS, *Am. Soc.* **50**, 2351; *Phys. Z.* **29** [1928], 684). — Beim Behandeln einer Lösung von Phloroglucintriacetat in Methanol mit Dimethylsulfat und 50%iger wäßriger Kalilauge erhält man Phloroglucintrimethyläther (F.).

Phloroglucin-O.O.O-tricarbonsäure-trimethylester, O.O.O-Tricarbomethoxy-phloroglucin $C_{12}H_{12}O_9 = C_6H_3(O\cdot CO_2\cdot CH_3)_3$ (E I 547). Im Hochvakuum destillierbar (FREUDENBERG, *B.* **53**, 1425). — Liefert beim Erhitzen mit Platinschnitzeln auf 300—320° Phloroglucintrimethyläther (FR.).

Substitutionsprodukte des Phloroglucins.

Bromphloroglucin-trimethyläther $C_9H_{11}O_3Br = C_6H_2Br(O\cdot CH_3)_3$ (H 1104). *B.* Bei der Destillation von 5-Brom-2.4.6-trimethoxy-isophthalsäure im Vakuum (LEUCHS, *A.* **460**, 16). — Tafeln (aus Alkohol). F: 97°.

Dibromphloroglucin-trimethyläther $C_9H_{10}O_3Br_2 = C_6HBr_2(O\cdot CH_3)_3$ (H 1104). *B.* Bei der Einw. von Brom und Bromwasserstoffsäure auf 2.4.6-Trimethoxy-isophthalsäure in Eisessig (LEUCHS, *A.* **460**, 15). — Nadeln oder Blättchen (aus Methanol). F: 129—130° (FREUDENBERG, ORTHNER, FIKENTSCHER, *A.* **436**, 296; LEUCHS). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in wäßr. Ammoniak (L.).

Tribromphloroglucin $C_6H_3O_3Br_3 = C_6Br_3(OH)_3$ (H 1105; E I 547). *B.* Durch Einw. von Brom auf das Kaliumsalz der Phloroglucintrisulfonsäure bei Gegenwart von Kaliumacetat und etwas Essigsäure in kalter wäßriger Lösung (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 547). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 151—153°.

Nitrophloroglucin-trimethyläther $C_9H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Nitrophloroglucin (E I 547) durch Einw. von überschüssigem Diazomethan in Äther (LEUCHS, *A.* **460**, 17). — Hellgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 151—152°. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Äther, unlöslich in Laugen.

Dinitrophloroglucin-trimethyläther[1]) $C_9H_{10}O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H(O\cdot CH_3)_3$ (H 1106). *B.* Neben 5-Chlor-4.6-dinitro-resorcin-dimethyläther bei der Einw. von Natriummethylat auf 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol in Benzol + Methanol (SCHLUBACH, MERGENTHALER, *B.* **58**, 2735). — F: 169°.

Dinitrophloroglucin-triphenyläther $C_{24}H_{16}O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H(O\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol mit 3 Mol Natrium und überschüssigem

---

[1]) Vom Autor fälschlich als Dinitroresorcindimethyläther bezeichnet.

Phenol auf 100—125° (BORSCHE, TRAUTNER, *A.* **447**, 11). — Ist dimorph; scheidet sich aus Alkohol bei langsamem Abkühlen in Krystallen vom Schmelzpunkt 107°, bei schnellem Abkühlen in Krystallen vom Schmelzpunkt 87° aus; die niedrigerschmelzende Form geht beim Erwärmen auf dem Wasserbad in die höherschmelzende über (B., FESKE, *B.* **59**, 821). — Die niedrigerschmelzende Form färbt sich im zerstreuten Tageslicht dunkel blaugrau (B., F.). Liefert mit Hydrazinhydrat in heißem Alkohol 2.4-Dinitro-1.3.5-trihydrazino-benzol (B., T., *A.* **447**, 7). Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,52) auf dem Wasserbad entsteht Dinitro-phloroglucin-tris-[2.4-dinitro-phenyläther] (B., F.).

Dinitrophloroglucin-tris-[2.4-dinitro-phenyläther] $C_{24}H_{10}O_{19}N_8 = (O_2N)_2C_6H[O\cdot C_6H_3(NO_2)_2]_3$. *B.* Beim Eintragen von Dinitrophloroglucin-triphenyläther in Salpetersäure (D: 1,52) und nachfolgenden Erhitzen auf dem Wasserbad (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 821). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 279°.

Trinitrophloroglucin $C_6H_3O_9N_3 = (O_2N)_3C_6(OH)_3$ (H 1106). *B.* Durch Erwärmen von Pentanitroanilin mit Sodalösung und verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 3044). Beim Kochen wäßr. Lösungen von Dinitro-hydroxylamino-phloroglucin, Nitro-dihydroxylamino-phloroglucin und Trihydroxylamino-phloroglucin (ELBS, SCHAAF, *J. pr.* [2] **120**, 26). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Azopikrinsäure (Syst. Nr. 2112) mit Kaliumcarbonat-Lösung (E., SCH., *J. pr.* [2] **120**, 20, 26). — Darstellung durch Eintragen von Trinitrosophloroglucin-Kalium in Salpeterschwefelsäure nach BENEDIKT (*B.* **11** [1878], 1376): FREUDENBERG, FIKENTSCHER, WENNER, *A.* **442**, 322. — Rotgelbe benzolhaltige Krystalle (aus Benzol) (E., SCH.). Schmilzt lösungsmittelfrei bei 167° (FL., H.), bei 157° (E., SCH.).

Bleisalze: $Pb_3(C_6O_9N_3)_2$. Dunkelrote Krystalle. Unlöslich in Wasser (HERZ, D.R.P. 377269; *C.* **1923** IV, 622). Reibungsempfindlichkeit: RATHSBURG, *Z. ang. Ch.* **41**, 1285. Sprengtechnische Verwendung: H. — $PbC_6HO_9N_3$. Dunkelrote Krystalle. Unlöslich in Wasser (H). Sprengtechnische Verwendung: H.

Trinitrophloroglucin-dimethyläther, Dimethoxypikrinsäure $C_8H_7O_9N_3 = (O_2N)_3C_6(OH)(O\cdot CH_3)_2$ (H 1107). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 76,5° (SCHLUBACH, MERGENTHALER, *B.* **58**, 2735). Elektrische Leitfähigkeit in Methanol bei 24,56°: SCH., M.

Trinitrophloroglucin-trimethyläther $C_9H_9O_9N_3 = (O_2N)_3C_6(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Behandeln von 5-Chlor-2.4.6-trinitro-resorcin-dimethyläther mit Natriummethylat-Lösung in Benzol (VAN RIJN, *R.* **45**, 261). Bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf Trinitrophloroglucin-triphenyläther (VAN R., *R.* **45**, 265). — Krystalle (aus Methanol). F: 75° (korr.). Leicht löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumäthylat-Lösung den Triäthyläther und geringe Mengen einer Verbindung $C_8H_9O_8N_5$, die sich bei etwa 200° zersetzt.

Trinitrophloroglucin-triäthyläther $C_{12}H_{15}O_9N_3 = (O_2N)_3C_6(O\cdot C_2H_5)_3$ (H 1107). *B.* Beim Kochen von Trinitrophloroglucin-trimethyläther mit absol. Alkohol (VAN RIJN, *R.* **45**, 262). Bei mehrtägiger Einw. von etwas Natriumäthylat auf Trinitrophloroglucin-triphenyläther in Alkohol + Benzol (VAN R., *R.* **45**, 262, 265). — Gelbe Schuppen. F: 119°.

Trinitrophloroglucin-triphenyläther $C_{24}H_{15}O_9N_3 = (O_2N)_3C_6(O\cdot C_6H_5)_3$ (H 1107). *B.* Bei 1½-stdg. Kochen von 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trinitro-benzol mit Natriumphenolat in Benzol (VAN RIJN, *R.* **45**, 264). — F: 181°. — Gibt beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung den Trimethyläther, beim Aufbewahren mit Alkohol und Benzol in Gegenwart von Natriumäthylat den Triäthyläther.

4. *Trioxy-benzol-Derivat mit ungewisser Stellung der Hydroxylgruppen.*

2.3(oder 3.4)-Dioxy-diphenylsulfon vom Schmelzpunkt 164° $C_{12}H_{10}O_4S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_3(OH)_2$ (H 1108). *B.* Durch Einw. von Tyrosinase auf ein Gemisch von 2 Tln. Brenzcatechin und 3 Tln. Benzolsulfinsäure in Phosphatpuffer-Lösung von p_H 6,0—6,5 (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1380). [KOBEL]

2. Trioxy-Verbindungen $C_7H_8O_3$.

1. *2.3.5-Trioxy-toluol* $C_7H_8O_3 = CH_3\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2-Oxy-3.5-dimercapto-toluol, 4.6-Dimercapto-o-kresol $C_7H_8OS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von o-Kresol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit Zink und Schwefelsäure in Aceton anfangs bei Zimmertemperatur, später unter Erwärmen (POLLAK, RIESZ, *M.* **50**, 251, 253). — Tafeln (aus Benzin). F: 51°. Leicht löslich in heißem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Mit

CH₃ / ·OH / HS· / ·SH

Wasserdampf flüchtig. — Verhalten als Färbebeizmittel: P., R., *M.* **53/54**, 97. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rotviolette Färbung (P., R., *M.* **50**, 253). — Bleisalz. Gelbrot (P., R., *M.* **50**, 253).

Dipikrylderivat $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)[S \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4.6-Dimercapto-o-kresol mit Pikrylchlorid in Alkohol (POLLAK, RIESZ, *M.* **50**, 254). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). Verpufft beim Erhitzen. Sehr schwer löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge ein rotbraunes, in allen organischen Lösungsmitteln und in Alkalilauge unlösliches Produkt. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotviolette Färbung.

Triacetat $C_{13}H_{14}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)(S \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von o-Kresol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit Zink und Natriumacetat in Essigsäureanhydrid + Eisessig (POLLAK, RIESZ, *M.* **50**, 254). — Öl. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2. ***2.4.5-Trioxy-toluol*** $C_7H_8O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_3$.

5-Oxy-2.4-dimercapto-toluol, 4.6-Dimercapto-m-kresol $C_7H_8OS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von m-Kresol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit Zink und Schwefelsäure in Aceton (POLLAK, RIESZ, *M.* **50**, 251, 254). — Blättchen (aus Benzin). F: 69° (P., R.). Leicht löslich in heißem Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (P., R.). Mit Wasserdampf flüchtig (P., R.). — Gibt mit diazotiertem 4-Nitro-anilin ein unbeständiges S-[4-Nitro-benzoldiazo]-derivat (P., GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **50**, 320). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotviolette Färbung (P., R.). — Bleisalz. Gelbrot (P., R.).

CH_3; HO·; ·SH; SH

Dipikrylderivat $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)[S \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4.6-Dimercapto-m-kresol mit Pikrylchlorid in Alkohol (POLLAK, RIESZ, *M.* **50**, 255). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). — Zersetzt sich beim Erhitzen. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Bis-[5.7-dinitro-2-methyl-phenoxthinyl-(3)]-disulfid (Syst. Nr. 2699). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotviolette Färbung.

Triacetat $C_{13}H_{14}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)(S \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von m-Kresol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit Zink und Natriumacetat in Essigsäureanhydrid + Eisessig (POLLAK, RIESZ, *M.* **50**, 256). — Blättchen (aus Petroläther). F: 56°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln.

3. ***2.4.6-Trioxy-toluol, 2-Methyl-phloroglucin*** $C_7H_8O_3$, s. nebenstehende Formel (H 1109; E I 549). *B.* Beim Erhitzen von 2-Acetoxy-1-methyl-1.3-diacetyl-cyclohexen-(2)-dion-(4.6) mit 4n-Natronlauge auf dem Wasserbad (SCHÖPF, HEUCK, *A.* **459**, 240, 283). Beim Behandeln von 4.6-Diacetoxy-2.3.7-trimethyl-cumaron mit verd. Ozon in Essigester unter Eiskühlung und Zersetzen des Ozonids mit Wasser und mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (SCH., H.). — Krystalle (aus Anisol). F: 212—214°.

CH_3; HO·; ·OH; OH

2.4-Dioxy-6-methoxy-toluol, 2-Methyl-phloroglucin-1-methyläther $C_8H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel (H 1110). Liefert beim Behandeln mit Butyronitril und wasserfreiem Zinkchlorid in absol. Äther unter Einleiten von Chlorwasserstoff und Kochen des Reaktionsgemisches mit Wasser 2-Methyl-4-butyryl-phloroglucin-1-methyläther (Aspidinol) und 2-Methyl-6-butyryl-phloroglucin-1-methyläther (Pseudoaspidinol) (KARRER, WIDMER, *Helv.* **3**, 392, 394).

CH_3; HO·; ·O·CH_3; OH

2.4.6-Trimethoxy-toluol, 2-Methyl-phloroglucin-trimethyläther $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$ (H 1111). *B.* Bei der Hydrierung von 2.4.6-Trimethoxy-benzaldehyd in Essigester bei Gegenwart von Platin (FREUDENBERG, HARDER, *A.* **451**, 222). — Krystalle (aus 75%igem Methanol). F: 27—28°. Kp_1: 100—105°.

4. ***3.4.5-Trioxy-toluol, 5-Methyl-pyrogallol*** $C_7H_8O_3$, s. nebenstehende Formel (H 1112). *B.* Beim Behandeln von 2.6-Dioxy-p-toluylaldehyd (Atranol) mit Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge (PFAU, *Helv.* **9**, 657, 667). — Bräunliche Nadeln (aus Benzol). F: 125—126°. — Schmeckt stark süß. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine schwach olivbraune Färbung, die auf Zusatz von Wasser bräunlich wird.

CH_3; HO·; ·OH; OH

3.4.5-Trimethoxy-toluol, 5-Methyl-pyrogallol-trimethyläther $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$ (H 1112). *B.* Beim Erwärmen von 5-Methyl-pyrogallol mit Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge auf 70—80° (PFAU, *Helv.* **9**, 668).

4-Oxy-3.5-dimercapto-toluol, 2.6-Dimercapto-p-kresol $C_7H_8OS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von p-Kresol-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid mit Zinkstaub und Schwefelsäure in Aceton unter Kühlung (POLLAK, RIESZ, *M.* **50**, 252, 257). — Krystalle (aus Petroläther). F: 48°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid zunächst eine blaugrüne Färbung und scheidet dann einen farblosen Niederschlag (Disulfid?) ab.

CH_3 / HS· ·SH / OH

Trimethyläther, 4-Methoxy-3.5-bis-methylmercapto-toluol $C_{10}H_{14}OS_2 = CH_3\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2.6-Dimercapto-p-kresol mit Dimethylsulfat in 2n-Kalilauge (POLLAK, RIESZ, *M.* **50**, 257). — Krystalle (aus Alkohol). F: 77°.

Dipikrylderivat $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_2 = CH_3\cdot C_6H_2(OH)[S\cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dimercapto-p-kresol mit Pikrylchlorid in Alkohol (POLLAK, RIESZ, *M.* **50**, 258). — Gelb, amorph. Zersetzt sich bei 109° ohne zu schmelzen. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Alkalilauge ein in Alkalien unlösliches, in alkal. Natriumsulfid-Lösung lösliches, rotbraunes Produkt.

Triacetat $C_{13}H_{14}O_4S_2 = CH_3\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)(S\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dimercapto-p-kresol mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (POLLAK, RIESZ, *M.* **50**, 258). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98°.

4-Oxy-3.5-bis-[carboxymethyl-mercapto]-toluol, 2.6-Bis-carboxymethylmercapto-p-kresol $C_{11}H_{12}O_5S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dimercapto-p-kresol mit chloressigsaurem Natrium und Natronlauge auf dem Wasserbad (POLLAK, RIESZ, *M.* **50**, 258). — Krystalle (aus Wasser). F: 139°. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine blaue, in Alkohol eine grüne Färbung.

CH_3 / $HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot$ $\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / OH

5. ***2.3-Dioxy-benzylalkohol*** $C_7H_8O_3$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2\cdot OH$ / ·OH / ·OH

2.3-Dimethoxy-benzylalkohol $C_9H_{12}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 550). Zur Bildung aus 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd durch alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur vgl. a. PERKIN, STOYLE, *Soc.* **123**, 3173, 3174. — Kp_{17}: 155—160° (P., ST.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat 5-Brom-2.3-dimethoxy-benzylalkohol (RUBENSTEIN, *Soc.* **1926**, 650). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei ca. 50° bildet sich 5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzylalkohol (R.).

3-Methoxy-2-äthoxy-benzylalkohol $C_{10}H_{14}O_3$, Formel I. *B.* Beim Behandeln von 3-Methoxy-2-äthoxy-benzaldehyd mit methylalkoholischer Kalilauge (RUBENSTEIN, *Soc.* **1926**, 649). — Kp_{18}: 148°.

2.3-Diäthoxy-benzylalkohol $C_{11}H_{16}O_3 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 2.3-Diäthoxy-benzaldehyd mit methylalkoholischer Kalilauge (RUBENSTEIN, *Soc.* **1926**, 650). — Nadeln (aus Petroläther). F: 35°. Kp_{19}: 167°; Kp_{11}: 163°.

5-Brom-2.3-dimethoxy-benzylalkohol $C_9H_{11}O_3Br$, Formel II. *B.* Beim Behandeln von 2.3-Dimethoxy-benzylalkohol mit Brom in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (RUBENSTEIN, *Soc.* **1926**, 650). — Nadeln (aus Petroläther). F: 82°. — Liefert bei der Oxydation mit 1%iger alkalischer Permanganat-Lösung bei 60—70° 5-Brom-2.3-dimethoxy-benzoesäure.

5-Brom-3-methoxy-2-äthoxy-benzylalkohol $C_{10}H_{13}O_3Br$, Formel III. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (RUBENSTEIN, *Soc.* **1926**, 651). — Prismen (aus Petroläther). F: 55—56°.

I. $CH_2\cdot OH$; $\cdot O\cdot C_2H_5$; $\cdot O\cdot CH_3$
II. $CH_2\cdot OH$; $\cdot O\cdot CH_3$; $\cdot O\cdot CH_3$; Br·
III. $CH_2\cdot OH$; $\cdot O\cdot C_2H_5$; $\cdot O\cdot CH_3$; Br·
IV. $CH_2\cdot OH$; $\cdot O\cdot CH_3$; $\cdot O\cdot CH_3$; $O_2N\cdot$
V. $CH_2\cdot OH$; $\cdot O\cdot C_2H_5$; $\cdot O\cdot CH_3$; $O_2N\cdot$

5-Brom-2.3-diäthoxy-benzylalkohol $C_{11}H_{15}O_3Br = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 2.3-Diäthoxy-benzylalkohol mit Brom in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat im Sonnenlicht (RUBENSTEIN, *Soc.* **1926**, 651). — Prismen (aus Petroläther). F: 60°.

5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzylalkohol $C_9H_{11}O_5N$, Formel IV. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 2.3-Dimethoxy-benzylalkohol in Eisessig bei ca. 50° (RUBENSTEIN, *Soc.* **1926**, 649). — Nadeln (aus Methanol). F: 67°. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure.

5-Nitro-3-methoxy-2-äthoxy-benzylalkohol $C_{10}H_{13}O_5N$, Formel V auf S. 1082. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 3-Methoxy-2-äthoxy-benzylalkohol in Eisessig (RUBENSTEIN, *Soc.* **1926**, 650). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 132°.

5-Nitro-2.3-diäthoxy-benzylalkohol $C_{11}H_{15}O_5N = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 2.3-Diäthoxy-benzylalkohol in Eisessig bei ca. 50° (RUBENSTEIN, *Soc.* **1926**, 650). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75°.

6. ***2.4-Dioxy-benzylalkohol, 4-Oxymethyl-resorcin*** $C_7H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Resorcin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und 1%iger Natronlauge bei 0—5° (SEN, SARKAR, *Am. Soc.* **47**, 1084). — Wird aus absol. Alkohol durch Wasser gefällt. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform. — Wandelt sich leicht in ein ziegelrotes, in Alkohol unlösliches Pulver um. Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Resorcin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 160—180° und Leiten von Luft durch die alkal. Lösung des Reaktionsprodukts 6-Oxy-fluoron (Syst. Nr. 2514). Beim Erhitzen mit 2 Mol Resorcin in Gegenwart von Schwefelsäure (D: 1,84) auf 140—150° bildet sich 6-Oxy-9-[2.4-dioxy-phenyl]-fluoron (Syst. Nr. 2560):

CH₂·OH, ·OH, OH

7. ***2.5-Dioxy-benzylalkohol, 2-Oxymethyl-hydrochinon*** $C_7H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot OH$.

2-Oxy-5-methoxy-benzylalkohol, 2-Oxymethyl-hydrochinon-4-methyläther $C_8H_{10}O_3$, Formel VI. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von Hydrochinonmonomethyläther mit Formaldehyd und Kalkmilch, neben 2.5-Bis-oxymethyl-hydrochinon-4-methyläther (HELFER, *Helv.* **7**, 955). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 81°. Nicht unzersetzt destillierbar. Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol und Xylol, unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz werden die Oxy- und Methoxy-Gruppen nahezu vollständig abgespalten (H., *Helv.* **7**, 950). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine blaue Färbung.

8. ***3.4-Dioxy-benzylalkohol, Protocatechualkohol*** $C_7H_8O_3$, Formel VII. *B.* Beim Verseifen von Dicarbomethoxy-protocatechualkohol mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge unter Kühlung in Wasserstoff-Atmosphäre (ROSENMUND, BOEHM, *Ar.* **1926**, 458). — Prismen (aus Wasser). F: 137—138°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Aceton, Eisessig und Alkohol, löslich in Äther und Essigester, unlöslich in Chloroform, Toluol und Petroläther. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine tiefgrüne Färbung, die nach Zusatz von Sodalösung in Rotviolett übergeht.

4-Oxy-3-methoxy-benzylalkohol, Vanillylalkohol, Vanillinalkohol $C_8H_{10}O_3$, Formel VIII (H 1113; E I 550). Für die von Vanillylalkohol abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht. — *B.* Entsteht aus Vanillin durch Hydrierung bei Gegenwart von Platinoxyd und Eisen(II)-chlorid in absol. Alkohol unter 3 Atm. Druck, zweckmäßig unter Zusatz von Natriumäthylat (CAROTHERS, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 1680; vgl. a. VOORHEES, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 1404) oder bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig unter Atmosphärendruck (ROSENMUND, JORDAN, *B.* **58**, 162) und bei der elektrolytischen Reduktion an einer Quecksilber-Kathode in schwach alkalischer oder schwach saurer Lösung bei 8—10° (SHIMA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 420, 423; *C.* **1928** II, 2331). — F: 113° (R., J.), 113—114° (C., A.), 115° (SH.). Unlöslich in kaltem Benzol, Ligroin und Toluol (SH.). Mit Wasserdampf nicht destillierbar (SH.). — Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1635.

VI. CH₂·OH, ·OH, CH₃·O· VII. CH₂·OH, ·OH, OH VIII. ω CH₂·OH, 1, 2, 3, 4, 5, 6, ·O·CH₃, OH IX. ω CH₂·OH, 1, 2, 3, 4, 5, 6, ·OH, O·CH₃ X. ω CH₂·OH, 1, 2, 3, 4, 5, 6, ·O·CH₃, O·CH₃

3-Oxy-4-methoxy-benzylalkohol, Isovanillylalkohol, Isovanillinalkohol $C_8H_{10}O_3$, Formel IX. Für die von Isovanillylalkohol abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht. — *B.* Neben Isovanillinsäure bei längerem Erwärmen von Isovanillin mit 50%iger Kalilauge auf 50—70° (LOCK, *B.* **62**, 1181, 1187). — Krystalle (aus Toluol). F: 132° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und in siedendem Benzol, Toluol, Chloroform und Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine grüne Färbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bordeauxrot.

3.4-Dimethoxy-benzylalkohol, Veratrylalkohol $C_9H_{12}O_3$, Formel X auf S. 1083 (H 1113; E I 550). Für die von Veratrylalkohol abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht. — $Kp_{0,3}$: 135—138° (CARRARA, COHN, *G.* **56**, 144; FREUDENBERG, CA., Co., *A.* **446**, 94). — Wirkt krampfstillend (SHONLE, ROW, *Am. Soc.* **43**, 361).

[3-Methoxy-4-acetoxy-benzyl]-acetat, Vanillylalkohol-diacetat $C_{12}H_{14}O_5$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 551). *B.* Beim Kochen von Dimethyl-[4-oxy-3-methoxy-benzyl]-amin mit Essigsäureanhydrid (MADINAVEITIA, *An. Soc. españ.* **19**, 261, 264; *C.* **1923** III, 915). — Kp_{17}: 185—190°.

3.4-Bis-[carbomethoxy-oxy]-benzylalkohol, Dicarbomethoxy-protocatechualkohol $C_{11}H_{12}O_7 = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Hydrierung von Dicarbomethoxy-protocatechualdehyd in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig (ROSENMUND, BOEHM, *Ar.* **1926**, 457). — Dickflüssiges Öl. Läßt sich auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillieren. — Das α-Naphthylurethan schmilzt bei 103—104°, das 4-Nitrobenzoat bei 129—130°.

9. ***3.5-Dioxy-benzylalkohol*** $C_7H_8O_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $CH_2 \cdot OH$; HO· ·OH]

3.5-Dimethoxy-benzylalkohol $C_9H_{12}O_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dimethoxy-benzaldehyd mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **100**, 178). Durch Reduktion von 3.5-Dimethoxy-benzamid mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (M., *J. pr.* [2] **100**, 177). — Nadeln (aus Ligroin). F: 47—48°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure 3.5-Dimethoxy-benzaldehyd.

Äthyl-[3.5-dimethoxy-benzyl]-äther $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 3.5-Dimethoxy-benzamid an einer Bleikathode in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 70—80° (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **100**, 178). — Kp_{11}: 156—158°.

3. Trioxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_3$.

1. ***2.4.6-Trioxy-1-äthyl-benzol, 2-Äthyl-phloroglucin*** $C_8H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: C_2H_5; HO· ·OH; OH]

2.4.6-Trimethoxy-1-äthyl-benzol, 2-Äthyl-phloroglucin-trimethyläther $C_{11}H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$ (E I 552). *B.* Durch Reduktion von 4.6-Dimethoxy-cumaran mit Natrium und Alkohol und nachfolgende Methylierung mit Dimethylsulfat (DEAN, NIERENSTEIN, *Am. Soc.* **46**, 2801). — Nadeln (aus Ligroin). F: 29—30°.

2. ***2.4-Dioxy-1-[α-oxy-äthyl]-benzol, Methyl-[2.4-dioxy-phenyl]-carbinol, 2.4-Dioxy-α-phenäthylalkohol*** $C_8H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: HO·CH·CH_3; ·OH; OH]

Trichlormethyl-[2.4-dioxy-phenyl]-carbinol, β.β.β-Trichlor-α-[2.4-dioxy-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_7O_3Cl_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Bei der Kondensation von 1 Mol Resorcin mit 1 Mol Chloralhydrat in Benzol bei Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur (PAULY, SCHANZ, *B.* **56**, 980, 985). — Nadeln (aus Benzol). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, Toluol, Ligroin und Chloroform. — Gibt mit Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung. — Schmeckt schwach bitter.

2.4-Dimethoxy-1-[β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzol, 2-Nitro-1-methoxy-1-[2.4-dimethoxy-phenyl]-äthan $C_{11}H_{15}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von β-Nitro-2.4-dimethoxy-styrol mit Natriummethylat-Lösung unter Kühlung (MANNICH, FALBER, *Ar.* **1929**, 603, 608). — Hellgelbe Prismen (aus Äther). F: 72°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung bei 50° β-Methoxy-β-[2.4-dimethoxy-phenyl]-äthylamin.

3. ***3.4-Dioxy-1-[α-oxy-äthyl]-benzol, Methyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, 3.4-Dioxy-α-phenäthylalkohol*** $C_8H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: HO·CH·CH_3; ·OH; OH]

Chlormethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, β-Chlor-α-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_9O_3Cl = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ (vgl. H 1114). Über eine aus Chloracetal und Brenzcatechin in Eisessig-Salzsäure erhaltene, als Chlormethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol aufgefaßte Verbindung vgl. HINSBERG, D.R.P. 364039; *C.* **1923** II, 912; *Frdl.* **14**, 1280.

Trichlormethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, β.β.β-Trichlor-α-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_7O_3Cl_3$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. Zur Konstitution vgl. HAAKH, SMOLA, Österr. P. 141159; *C.* **1935** II, 439. — *B.* Bei monatelangem Aufbewahren von 1 Mol Brenzcatechin und 1 Mol Chloral in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat (PAULY, SCHANZ, *B.* **56**, 985). — Krystalle (aus Benzol). F: 128—129° (P., SCH.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, leicht in Wasser, ziemlich schwer in Benzol, Ligroin und Chloroform (P., SCH.). — Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung in ein schmutziges Weinrot, auf Zusatz von Ammoniak in Violettrot umschlägt (P., SCH.).

Trichlormethyl-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-carbinol, β.β.β-Trichlor-α-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_9H_9O_3Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrmonatigem Aufbewahren von 1 Mol Chloralhydrat und 1 Mol Guajacol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (PAULY, SCHANZ, *B.* **56**, 982). — Nadeln (aus Wasser). F: 118—119°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Benzol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff (P., SCH.). — Läßt sich durch Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol, Acetylierung, Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig und Verseifung mit verd. Natronlauge (P., SCH.) oder besser durch Kochen mit Wasser und Kupferacetat (I. G. Farbenind., D.R.P. 475918; *Frdl.* **16**, 424) in Vanillin überführen. Kondensiert sich mit 1 Mol Guajacol in Gegenwart von Eisessig + konz. Schwefelsäure zu 2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-äthan (P., SCH.).

HO·CH·CCl₃ / ·O·CH₃ / OH

Trichlormethyl-[3-methoxy-4-acetoxy-phenyl]-carbinol, β.β.β-Trichlor-α-[3-methoxy-4-acetoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_{11}H_{11}O_4Cl_3$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von Trichlormethyl-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-carbinol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (PAULY, SCHANZ, *B.* **56**, 983). — Nadeln (aus Benzol). F: 124°. Unlöslich in kalter verdünnter Alkalilauge.

Brommethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, β-Brom-α-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_9O_3Br$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2Br$ (H 1114).

H 1114, Z. 14 v. u. statt „Äther" lies „Aceton".

1²-Nitro-3.4.1¹-trimethoxy-1-äthyl-benzol, 2-Nitro-1-methoxy-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthan $C_{11}H_{15}O_5N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot NO_2$ (E I 552). Zur Bildung aus β-Nitro-3.4-dimethoxy-styrol und Natriummethylat-Lösung vgl. a. MANNICH, WALTHER, *Ar.* **1927**, 1, 8. — Blaßgelbe Prismen (aus Methanol). F: 108—109°.

Nitromethyl-[3.4-diacetoxy-phenyl]-carbinol, β-Nitro-α-[3.4-diacetoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_{12}H_{13}O_7N$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Bei der Kondensation von Diacetylprotocatechualdehyd mit Nitromethan in Kaliumdicarbonat-Lösung (KANAO, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 37, 39; *C.* **1929** I, 2974). — Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Toluol). F: 155°. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Aluminiumamalgam in saurer Lösung Aminomethyl-[3.4-diacetoxy-phenyl]-carbinol (Syst. Nr. 1870). Diese Verbindung entsteht auch bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure; führt man die Reduktion in Gegenwart von Formaldehyd durch, so bildet sich Methylaminomethyl-[3.4-diacetoxy-phenyl]-carbinol; in Gegenwart von Benzaldehyd entsteht N-[β-Oxy-β-(3.4-diacetoxy-phenyl)-äthyl]-isobenzaldoxim (Syst. Nr. 1870). Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Mineralsäure oder beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge β-Nitro-3.4-dioxy-styrol. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat bildet sich β-Nitro-3.4-diacetoxy-styrol.

4. ***2.4.6-Trioxy-1.3-dimethyl-benzol, 2.4.6-Trioxy-m-xylol, 2.4-Dimethyl-phloroglucin*** $C_8H_{10}O_3$, Formel I (H 1116; E I 553). *B.* Bei der alkal. Spaltung von Kakaorot (HEIDUSCHKA, BIENERT, *J. pr.* [2] **117**, 268). — F: ca. 165°.

I. CH₃ / HO· ·OH / ·CH₃ / OH   II. CH₃ / ·OH / HO· ·OH / CH₃

5. ***2.3.5-Trioxy-1.4-dimethyl-benzol, 2.3.5-Trioxy-p-xylol,*** Oxy-β-orcin $C_8H_{10}O_3$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 2,3.6-Trioxy-p-toluylaldehyd (Thamnol) mit amalgamiertem Zink und 15%iger Salzsäure (ASAHINA, IHARA, *B.* **62**, 1198, 1206). Beim Kochen des Triacetats (S. 1086) mit verd. Salzsäure (A., ISHIBASHI, *B.* **62**, 1207). — Nadeln (aus Benzol). F: 158°. Leicht löslich in Äther und Alkohol. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung sofort. — Die wäßr. Lösung ist purpurrot und wird beim Erwärmen oder bei der Einw. von Alkalispuren dunkelviolett. Färbt sich beim Verreiben mit festem Kaliumhydroxyd erst grün, dann dunkelviolett. Trägt man die Krystalle in Chlorkalk-Lösung ein, so entsteht nach vorübergehender Purpurrotfärbung eine gelbe Lösung. Die alkoh.

Lösung ist hellrot und wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt; auf Zusatz von Dicarbonat schlägt die Farbe in Dunkelbraun um.

2.3.5-Triacetoxy-p-xylol $C_{14}H_{16}O_6 = (CH_3)_2C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Xylochinon mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ASAHINA, ISHIBASHI, *B.* **62**, 1207). Beim Erwärmen von 2.3.5-Trioxy-p-xylol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure auf 60—70° (A., IHARA, *B.* **62**, 1206). — Nadeln (aus Xylol). F: 108°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

4. Trioxy-Verbindungen $C_9H_{12}O_3$.

1. ***3.4.5-Trioxy-1-propyl-benzol, 5-Propyl-pyrogallol, Oxydivarin*** $C_9H_{12}O_3$, Formel I (H 1119). *B.* Beim Kochen von 3.4.5-Trimethoxy-1-propyl-benzol (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **112**, 272) oder von 5.6-Dioxy-4-methoxy-2-propyl-benzoesäure (Oxydivaricatinsäure) (NAKAO, *J. pharm. Soc. Japan* **1923**, Nr. 496, S. 36; *C.* **1925** II, 1769; vgl. ASAHINA, NONOMURA, *B.* **66** [1933], 31) mit Jodwasserstoffsäure. — F: 78° (NA.; M.). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisen(III)-salzen blaue Färbungen (NA.).

4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-propyl-benzol, 5-Propyl-pyrogallol-1.3-dimethyläther, Picamar $C_{11}H_{16}O_3$, Formel II (H 1120). Zur Konstitution vgl. noch MAUTHNER, *J. pr.* [2] **102**, 36. — *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (M., *J. pr.* [2] **102**, 39). — Kp: 285°.

I. $CH_2\cdot C_2H_5$; HO·, ·OH; OH II. $CH_2\cdot C_2H_5$; $CH_3\cdot O\cdot$, $\cdot O\cdot CH_3$; OH III. $CH_2\cdot C_2H_5$; Br·, ·Br; $CH_3\cdot O\cdot$, $\cdot O\cdot CH_3$; $O\cdot CO\cdot CH_3$ IV. $HO\cdot CH\cdot C_2H_5$; ·OH; OH

3.4.5-Trimethoxy-1-propyl-benzol, 5-Propyl-pyrogallol-trimethyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$ (H 1120). *B.* Beim Behandeln der bei 265—295° siedenden Fraktion des Buchenholzteers mit heißer Kalilauge und Erwärmen der abgeschiedenen Kaliumsalze mit Dimethylsulfat in Wasser (SONN, SCHEFFLER, *B.* **57**, 960). Durch Reduktion von 3.4.5-Trimethoxy-propiophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **112**, 271). — Kp: 263—265° (unkorr.) (SONN, SCH.); Kp_{11}: 143—144° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (M.). — Liefert bei der Einw. von Natrium in absol. Alkohol 3.5-Dimethoxy-1-propyl-benzol (SONN, SCH.).

3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol $C_{13}H_{18}O_4 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1120). *B.* Bei der Hydrierung von 3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol bei Gegenwart von kolloidem Palladium in verd. Alkohol (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **102**, 38). — F: 87°.

2.6-Dibrom-3.5-dimethoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol $C_{13}H_{16}O_4Br_2$, Formel III (H 1120). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 101—102° (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **102**, 39).

2. ***3.4-Dioxy-1-[α-oxy-propyl]-benzol, α-[3.4-Dioxy-phenyl]-propylalkohol, 1-Oxy-1-[3.4-dioxy-phenyl]-propan*** $C_9H_{12}O_3$, Formel IV.

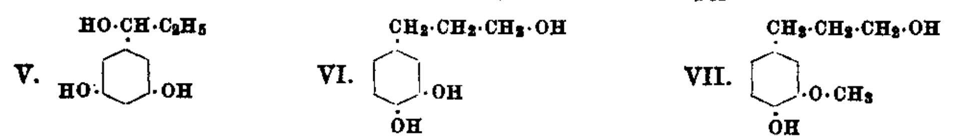
2-Brom-1-oxy-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan, Isoeugenolmethyläther-bromhydrin $C_{11}H_{15}O_3Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CH_3$ (H 1121; E I 553). Liefert beim Behandeln mit 33%iger alkoholischer Dimethylamin-Lösung β-Dimethylamino-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-isopropylalkohol; reagiert analog mit Diäthylamin und Piperidin (MANNICH, SCHMITT, *Ar.* **1928**, 81).

2-Brom-1-methoxy-1-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan $C_{11}H_{15}O_3Br = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_3$ (H 1121). *B.* Beim Aufbewahren von Isoeugenoldibromid mit absol. Methanol im Dunkeln oder beim Kochen von Isoeugenolacetat-dibromid mit absol. Methanol (KOLLER, *M.* **47**, 400). — Krystalle (aus Petroläther). F: 82—83°.

β-Nitro-α-[3.4-diacetoxy-phenyl]-propylalkohol, 2-Nitro-1-oxy-1-[3.4-diacetoxy-phenyl]-propan $C_{13}H_{15}O_7N = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Bei der Kondensation von Nitroäthan mit Diacetylprotocatechualdehyd in Kaliumdicarbonat-Lösung (KANAO, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 42, 43; *C.* **1929** I, 2974). — Platten. F: 61°. Löslich in Chloroform, Äther, Aceton und Benzol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure β-Amino-α-[3.4-diacetoxy-phenyl]-propylalkohol; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Formaldehyd entsteht β-Methylamino-α-[3.4-diacetoxy-phenyl]-propylalkohol; in Gegenwart von Benzaldehyd erhält man N-[β-Oxy-β-(3.4-diacetoxy-phenyl)-isopropyl]-isobenzaldoxim (Syst. Nr. 1870). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs orangefarben bis rot und wird allmählich violett.

3. ***3.5-Dioxy-1-[α-oxy-propyl]-benzol, Äthyl-[3.5-dioxy-phenyl]-carbinol, α-[3.5-Dioxy-phenyl]-propylalkohol*** $C_9H_{12}O_3$, Formel V.

3.5-Dimethoxy-1-[α-oxy-propyl]-benzol, Äthyl-[3.5-dimethoxy-phenyl]-carbinol $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dimethoxy-benzaldehyd und Äthylmagnesiumjodid in Äther (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **107**, 107). — Kp_{12}: 170—171°.



4. ***3.4-Dioxy-1-[γ-oxy-propyl]-benzol, γ-[3.4-Dioxy-phenyl]-propylalkohol*** $C_9H_{12}O_3$, Formel VI.

4-Oxy-3-methoxy-1-[γ-oxy-propyl]-benzol, γ-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-propylalkohol, Hydroconiferylalkohol $C_{10}H_{14}O_3$, Formel VII. *B.* Bei der Reduktion von Hydroferulasäure-äthylester mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **17**, 694; *C.* **1928** II, 1325). — Öl von beißendem Geschmack. Kp_{18}: 196°.

5. ***4-Oxy-1-[α.β-dioxy-propyl]-benzol, α-[4-Oxy-phenyl]-propylenglykol, 1-[4-Oxy-phenyl]-propandiol-(1.2)*** $C_9H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

4-Methoxy-1-[α.β-dioxy-propyl]-benzol, α-[4-Methoxy-phenyl]-propylenglykol, Anetholglykol $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (H 1123). *B.* Ein Gemisch von α- und β-Anetholglykol entsteht beim Behandeln von Anethol mit Bleitetraacetat in Eisessig bei ca. 40° und Verseifen des Reaktionsgemisches mit alkoh. Kalilauge (DIMROTH, SCHWEIZER, *B.* **56**, 1376, 1384; vgl. CRIEGEE, *A.* **481** [1930], 277).

2 (oder 1)-Oxy-1 (oder 2)-acetoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, Anetholglykolmonoacetat $C_{12}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Anethol bei mehrtägiger Einw. von Acetpersäure bei 20° (BÖESEKEN, ELSEN, *R.* **48**, 365). — Sirup.

1.2-Dirhodan-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, Anetholdirhodanid $C_{12}H_{12}ON_2S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von Anethol mit Rhodan in Äther, Eisessig oder Eisessig + Tetrachlorkohlenstoff (KAUFMANN, LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 143; *C.* **1923** III, 612; K., *B.* **59**, 1391; *Ar.* **1929**, 4; D.R.P. 404175; *C.* **1925** I, 295; *Frdl.* **14**, 369) oder mit Natriumrhodanid und Brom in 96%iger Essigsäure (I. G. Farbenind., D.R.P. 484360; *C.* **1929** II, 3251; *Frdl.* **16**, 434; K., OEHRING, *B.* **59**, 193). — Krystalle (aus Äther). F: 87° (K., L.).

6. ***[α.β.γ-Trioxy-propyl]-benzol, α-Phenyl-glycerin, 1.2.3-Trioxy-1-phenyl-propan, 1-Phenyl-propantriol-(1.2.3), Stycerin*** $C_9H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (vgl. H 1124). Inaktive cis-Form [1]). Zur Konfiguration vgl. PRÉVOST, LOSSON, *C. r.* **198** [1934], 659; BRADLEY, EATON, *Soc.* **1938**, 1580. — *B.* Beim Kochen des Triacetats (s. u.) mit sehr verd. Salzsäure (MOUREU, GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 1016; vgl. NEUBERG, *Bio. Z.* **255** [1932], 8, 22). — Prismen (aus Essigester). F: 100,5° (korr.) (N.). Kp_4: 181° (M., G.), 182° (N.). $D_4^{13,5}$: 1,2213; $n_D^{13,5}$: 1,5605; n_D^{15}: 1,5600; $n_D^{18,5}$: 1,5593 (M., G.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., G.; N.) sowie in Methanol und Dioxan, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther (N.).

Triacetat $C_{15}H_{18}O_6 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.3-Tribrom-1-phenyl-propan mit Silberacetat in Eisessig auf 120—125° (MOUREU, GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 1015). — Kp_{5-6}: ca. 175°. D_4^{20}: 1,1871. n_D^{20}: 1,4972. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

7. ***2-Oxy-5-methyl-1.3-bis-oxymethyl-benzol, 2.1¹.3¹-Trioxy-mesitylen, 2.6-Bis-oxymethyl-p-kresol*** $C_9H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel (H 1127; E I 554). Liefert mit Resorcin beim Erhitzen in Gegenwart von Zinkchlorid auf 150—160° 6-Oxy-2-methyl-4-[2.4-dioxy-benzyl]-xanthen (Syst. Nr. 2426), beim Erhitzen in Gegenwart von Schwefelsäure (D: 1,84) auf 140—150° 4-Oxy-1-methyl-3.5-bis-[6-oxy-fluoronyl-(9)]-benzol (Syst. Nr. 2843)

CH₂·OH / ·OH / CH₃· / ·CH₂·OH

[1]) Über die rechtsdrehende cis-Form vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] TIFFENEAU, NEUBERG-RABINOVITCH, CAHNMANN, *Bl.* [5] **2** [1935], 1870; über die inaktive trans-Form vgl. PRÉVOST, LOSSON, *C. r.* **198** [1934], 659; DARMON, *C. r.* **198**, 2177.

(SEN, SARKAR, *Am. Soc.* **47**, 1086, 1089). — Physiologisches Verhalten: J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 230.

2-Methoxy-5-methyl-1.3-bis-oxymethyl-benzol, 1¹.3¹-Dioxy-2-methoxy-mesitylen $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$ (H 1127). F: 106° (Höchster Farbw., D.R.P. 395704; *C.* **1924** II, 2623; *Frdl.* **14**, 702). — Verwendung als Weichmachungsmittel: H. F.

2-Acetoxy-5-methyl-1.3-bis-acetoxymethyl-benzol, 2.1¹.3¹-Triacetoxy-mesitylen $C_{15}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 2.1¹.3¹-Trioxy-mesitylen (Höchster Farbw., D.R.P. 395704; *C.* **1924** II, 2623; *Frdl.* **14**, 702). — Kp_{12}: 212°. — Verwendung als Weichmachungsmittel: H. F.

4.6-Dibrom-2-oxy-5-methyl-1.3-bis-oxymethyl-benzol $C_9H_{10}O_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dibrom-p-kresol mit Formaldehyd in alkal. Lösung (KOHN, WEISSBERG, *M.* **45**, 303). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 235°.

[Formel: $CH_2 \cdot OH$; Br; OH; CH_3; $CH_2 \cdot OH$; Br]

5. Trioxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_3$.

1. ***3.4-Dioxy-1-[γ-oxy-butyl]-benzol, Methyl-[3.4-dioxy-β-phenäthyl]-carbinol, 1-[3.4-Dioxy-phenyl]-butanol-(3)*** $C_{10}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel (R = H).

[Formel: $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$; $\cdot O \cdot R$; OH]

Methyl-[4-oxy-3-methoxy-β-phenäthyl]-carbinol, 1-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-butanol-(3), β-Vanillyl-isopropylalkohol $C_{11}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Bei der Reduktion von Methyl-[4-oxy-3-methoxy-β-phenäthyl]-keton (Zingeron) mit Wasserstoff und eisenhaltigem Platinschwarz in Essigester (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 443) oder mit Natrium in absol. Alkohol bei Wasserbadtemperatur (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **14**, 119; *C.* **1925** II, 1745; vgl. a. MANNICH, MERZ, *Ar.* **1927**, 104). Neben Zingeron bei der Hydrierung von Vanillylidenaceton bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle in absol. Alkohol (MA., MERZ, *Ar.* **1927**, 25). — Viscose Flüssigkeit von beißendem Geschmack (N., H.). Kp_{17}: 196—197° (N., H.); Kp_{15}: 192°; $Kp_{0,25}$: 138°; $Kp_{0,17}$: 132° (F.). D^{17}: 1,135; n_D^{17}: 1,5431 (F.). Schwer löslich in Wasser (F.). — Liefert beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4-Oxy-3-methoxy-1-β-butenyl-benzol (MA., MERZ, *Ar.* **1927**, 105).

Methyl-[3-oxy-4-methoxy-β-phenäthyl]-carbinol, 1-[3-Oxy-4-methoxy-phenyl]-butanol-(3), β-Isovanillyl-isopropylalkohol $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3 \cdot O)^4C_6H_3(OH)^3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-[3-oxy-4-methoxy-β-phenäthyl]-keton bei der Hydrierung von Isovanillylidenaceton in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in absol. Alkohol (MANNICH, MERZ, *Ar.* **1927**, 18). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 59°. Kp_{17}: ca. 190—192°.

Methyl-[3.4-dimethoxy-β-phenäthyl]-carbinol, 1-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-butanol-(3), β-Veratryl-isopropylalkohol $C_{12}H_{18}O_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Hydrierung von Methyl-[3.4-dimethoxy-β-phenäthyl]-keton in Gegenwart von eisenhaltigem Platinschwarz in Essigester (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 446). — $Kp_{0,2}$: 125°. D^{18}: 1,095. n_D^{18}: 1,5316.

Methyl-[3.4-dimethoxy-β-phenäthyl]-carbinol-acetat $C_{14}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[3.4-dimethoxy-β-phenäthyl]-carbinol und Essigsäureanhydrid (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 447). — $Kp_{0,3}$: 132°. D^{18}: 1,086. n_D^{18}: 1,509.

Methyl-[3-methoxy-4-acetoxy-β-phenäthyl]-carbinol-acetat $C_{15}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methyl-[4-oxy-3-methoxy-β-phenäthyl]-carbinol mit Essigsäureanhydrid (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 444) oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **14**, 121; *C.* **1925** II, 1745). — F: 46° (F.). $Kp_{15,5}$: 209,5—210,5° (N., H.); $Kp_{0,25}$: 143° (F.). D^{20}: 1,121; n_D^{20}: 1,5000 (F.). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (F.).

2. ***4-Oxy-1-[α.β-dioxy-butyl]-benzol, α-Äthyl-α'-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol, 1-[4-Oxy-phenyl]-butandiol-(1.2)*** $C_{10}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$.

α-Äthyl-α'-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol, 1-[4-Methoxy-phenyl]-butandiol-(1.2) $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ [1]). Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Äthyl-[4-methoxy-benzyl]-keton (LÉVY, GOMBINSKA, *C. r.* **188**, 713).

[1]) Diese Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von LÉVY, DVOLEITZKA-GOMBINSKA, *Bl.* [4] **49** [1931], 1774 in zwei diastereoisomeren Formen beschrieben.

3. ***4-Oxy-1-[α.β-dioxy-isobutyl]-benzol, α.α-Dimethyl-α'-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol, 2-Methyl-1-[4-oxy-phenyl]-propandiol-(1.2)*** $C_{10}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$.

α.α-Dimethyl-α'-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol, 2-Methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propandiol-(1.2) $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methoxy-mandelsäure-äthylester mit Methylmagnesiumjodid in Äther auf dem Wasserbad (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **39**, 777). — Liefert bei der Destillation unter Atmosphärendruck oder beim Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure α-Methyl-α-[4-methoxy-phenyl]-aceton (T., L., WEILL, *Bl.* [4] **49** [1931], 1714; vgl. T., L.; T., ORECHOW, L., *C. r.* **179**, 979).

4. ***2.3.5-Trioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2.3.5-Trioxy-p-cymol*** $C_{10}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: CH_3; $\cdot OH$; $HO\cdot$; $\cdot OH$; $CH(CH_3)_2$)

2.3.5-Triacetoxy-p-cymol $C_{16}H_{20}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Neben 2.3.6-Triacetoxy-p-cymol beim Behandeln von Thymochinon mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (BARGELLINI, *G.* **53**, 235, 239). Beim Erwärmen von 6-Oxy-thymochinon mit Zinkstaub und Acetanhydrid (B., *G.* **53**, 235, 241). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135—137°. Unlöslich in Wasser; in Alkohol schwerer löslich als 2.3.6-Triacetoxy-p-cymol. — Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Oxydation mit Eisen(III)-chlorid-Lösung 6-Oxy-thymochinon.

5. ***2.3.6-Trioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2.3.6-Trioxy-p-cymol*** $C_{10}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: CH_3; $HO\cdot$; $\cdot OH$; $\cdot OH$; $CH(CH_3)_2$)

2.3.6-Triacetoxy-p-cymol $C_{16}H_{20}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* s. oben im Artikel 2.3.5-Triacetoxy-p-cymol. Entsteht ferner beim Erhitzen von 3-Oxy-thymochinon mit Zinkstaub und Acetanhydrid (BARGELLINI, *G.* **53**, 235, 242). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83—85°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Oxydation mit Eisen(III)-chlorid-Lösung 3-Oxy-thymochinon.

6. ***3.6-Dioxy-2.4.5-trimethyl-1-oxymethyl-benzol, 3.6-Dioxy-2.4.5-trimethyl-benzylalkohol*** $C_{10}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel (R = H).

(Formel: $CH_2 \cdot OH$; $R \cdot O\cdot$; $\cdot CH_3$; $CH_3\cdot$; $\cdot O \cdot R$; CH_3)

3.6-Dimethoxy-2.4.5-trimethyl-benzylalkohol $C_{12}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Bei der Reduktion von 3.6-Dimethoxy-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd mit Natriumamalgam in salzsäurehaltigem Methanol (SMITH, DOBROVOLNY, *Am. Soc.* **48**, 1708). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 115—116°.

[3.6-Dimethoxy-2.4.5-trimethyl-benzyl]-acetat $C_{14}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dimethoxy-2.4.5-trimethyl-benzylalkohol und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (SMITH, DOBROVOLNY, *Am. Soc.* **48**, 1708). — Nadeln. F: 65—66°.

6. Trioxy-Verbindungen $C_{11}H_{16}O_3$.

1. ***4-Oxy-1-[α.β-dioxy-n-amyl]-benzol, α-Propyl-α'-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol, 1-[4-Oxy-phenyl]-pentandiol-(1.2)*** $C_{11}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$.

α-Propyl-α'-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol, 1-[4-Methoxy-phenyl]-pentandiol-(1.2) $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ [1]). Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Propyl-[4-methoxy-benzyl]-keton (LÉVY, GOMBINSKA, *C. r.* **188**, 713).

2. ***4-Oxy-1-[α.β-dioxy-β-methyl-butyl]-benzol, α-Methyl-α-äthyl-α'-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol, 2-Methyl-1-[4-oxy-phenyl]-butandiol-(1.2)*** $C_{11}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_2H_5$.

α-Methyl-α-äthyl-α'-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol, 2-Methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butandiol-(1.2) $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf [4-Methoxy-phenyl]-propionyl-carbinol (LÉVY, WEILL, *C. r.* **185**, 136). — Kp_{15}: 206—208°. — Liefert bei der Destillation unter Atmosphärendruck oder beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure α-Äthyl-α-[4-methoxy-phenyl]-aceton.

3. ***3-Oxy-2.2-bis-oxymethyl-1-phenyl-propan, Tris-oxymethyl-benzyl-methan, β-Oxymethyl-β-benzyl-trimethylenglykol*** $C_{11}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot$

---

[1]) Diese Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von LÉVY, DVOLEITZKA-GOMBINSKA, *Bl.* [4] **49** [1931], 1774 beschrieben.

$OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Hydrozimtaldehyd mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und 12%iger alkoholischer Kalilauge (FRANKE, SIGMUND, *M.* **46**, 73). — Nadeln (aus Benzol). F: 76°.

4. ***6-Oxy-2.3.4-trimethyl-1.5-bis-oxymethyl-benzol, 3.4.5-Trimethyl-2.6-bis-oxymethyl-phenol, 2.6-Bis-oxymethyl-hemellitenol*** $C_{11}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Hemellitenol (S. 480) mit Formaldehyd in Natronlauge (v. AUWERS, SAURWEIN, *B.* **55**, 2377, 2386). Bei der Einw. von Zink und konz. Salzsäure auf 3.4.5-Trimethyl-2.6-bis-brommethyl-phenol in Äther (v. AU., S.). — Nadeln (aus Benzol). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Eisessig, schwer in Äther, Benzin und Benzol. Löst sich in heißem Wasser unter Verharzung. — Gibt beim Einleiten von Bromwasserstoff in die Eisessig-Lösung 3.4.5-Trimethyl-2.6-bis-brommethyl-phenol. Geht beim Kochen mit verd. Essigsäure in eine oberhalb 360° schmelzende Substanz über. — Gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

$CH_2\cdot OH$; HO·, ·CH_3; HO·CH_2·, ·CH_3; CH_3

7. Trioxy-Verbindungen $C_{12}H_{18}O_3$.

1. ***2.4.6-Trioxy-1-n-hexyl-benzol, 2-n-Hexyl-phloroglucin*** $C_{12}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.4.6-Trioxy-caprophenon mit amalgamiertem Zink und 5%iger Salzsäure (KLARMANN, FIGDOR, *Am. Soc.* **48**, 804). — Blättchen (aus Benzol). F: 108° (K., F.). — Bactericide Wirkung: K., F.; K., *Am. Soc.* **48**, 2359.

$CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$; HO·, ·OH; OH

2. *α.α-**Diäthyl-α′-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol, 2-Äthyl-1-[4-oxy-phenyl]-butandiol-(1.2)*** $C_{12}H_{18}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$.

α.α-Diäthyl-α′-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol, 2-Äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butandiol-(1.2) $C_{13}H_{20}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Methoxy-mandelsäure-äthylester mit Äthylmagnesiumbromid in Äther auf dem Wasserbad (TIFFENEAU, LÉVY, *Bl.* [4] **33**, 758). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 78—79° (T., L.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser von 20° zu ca. 0,3% (T., L.). — Liefert bei der Destillation unter Atmosphärendruck oder beim Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure 3-[4-Methoxy-phenyl]-hexanon-(4) (T., L., WEILL, *Bl.* [4] **49** [1931], 1716; vgl. T., L.). — Hypnotische Wirkung: T., DORLENCOURT, *C. r.* **176**, 1345.

3. ***2.4.6-Trioxy-1.3.5-triäthyl-benzol, 2.4.6-Triäthyl-phloroglucin*** $C_{12}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel (H 1129). *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Triacetyl-phloroglucin mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in Isoamylalkohol (KLARMANN, *Am. Soc.* **48**, 2365 Anm. b). — Krystalle (aus Benzol). F: 126° (unkorr.). — Bactericide Wirkung: K., *Am. Soc.* **48**, 2359.

C_2H_5; HO·, ·OH; C_2H_5·, ·C_2H_5; OH

8. α-Äthyl-α-butyl-α′-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol, 2-Äthyl-1-[4-oxy-phenyl]-hexandiol-(1.2) $C_{14}H_{22}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$.

α-Äthyl-α-butyl-α′-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol, 2-Äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-hexandiol-(1.2) $C_{15}H_{24}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$.

a) Höherschmelzende Form, α-Form. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-propionylcarbinol und Butylmagnesiumjodid in siedendem Äther (MCKENZIE, Mitarb., *Bl.* [4] **45**, 419). — Krystallpulver (aus Petroläther). F: 74°.

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-n-valerylcarbinol und Äthylmagnesiumbromid in siedendem Äther (MCKENZIE, Mitarb., *Bl.* [4] **45**, 420). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65,5—66,5°.

9. 2.4.6-Trioxy-1-n-dodecyl-benzol, 2-n-Dodecyl-phloroglucin $C_{18}H_{30}O_3$, Formel I (n = 10).

I. $CH_2\cdot[CH_2]_n\cdot CH_3$; HO·, ·OH; OH

2.4.6-Trimethoxy-1-n-dodecyl-benzol, n-Dodecyl-phloroglucin-trimethyläther $C_{21}H_{36}O_3 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot [CH_2]_{11}\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Lauroylphloroglucin-trimethyläther mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **119**, 643; *C.* **1928** II, 1647). — Krystalle (aus Petroläther oder Methanol). F: 39—40°. — Struktur von auf Wasser ausgebreiteten dünnen Schichten: ADAM.

10. 2.4.6-Trioxy-1-n-hexadecyl-benzol, 2-Cetyl-phloroglucin $C_{22}H_{38}O_3$, Formel I auf S. 1090 (n = 14).

2.4.6-Trimethoxy-1-n-hexadecyl-benzol, Cetyl-phloroglucin-trimethyläther $C_{25}H_{44}O_3 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **119**, 643; *C.* **1928** II, 1647). — Krystalle (aus Petroläther oder Methanol). F: 54°. — Struktur von auf Wasser ausgebreiteten dünnen Schichten: ADAM.

11. 2.4.6-Trioxy-1-n-octadecyl-benzol, 2-n-Octadecyl-phloroglucin $C_{24}H_{42}O_3$, Formel I auf S. 1090 (n = 16).

2.4.6-Trimethoxy-1-n-octadecyl-benzol, n-Octadecyl-phloroglucin-trimethyläther $C_{27}H_{48}O_3 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot[CH_2]_{17}\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **119**, 643; *C.* **1928** II, 1647). — Krystalle (aus Petroläther oder Methanol). F: 62°. — Struktur von auf Wasser ausgebreiteten dünnen Schichten: ADAM.

12. Cholestantriole-(3.5.6) $C_{27}H_{48}O_3$, Formel II [$R = CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$], s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

13. Sitostantriol $C_{29}H_{52}O_3$, Formel II [$R = CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$], s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

II. [Strukturformel: H_3C, R, H_3C, CH_2, C, CH, CH_2, H_3C, H_2C, CH_2, C, CH, CH, CH, CH_2, HO·HC, CH_2, C, CH, CH_2, OH, OH]

4. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_8H_8O_3$.

1. ***3.4.5-Trioxy-1-vinyl-benzol, 3.4.5-Trioxy-styrol, 5-Vinyl-pyrogallol*** $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CH:CH₂ / HO· ·OH / OH am Benzolring]

β-Nitro-3.4.5-trioxy-styrol, 5-[β-Nitro-vinyl]-pyrogallol $C_8H_7O_5N = (HO)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot NO_2$. *B.* Bei der Kondensation von Gallusaldehyd mit Nitromethan in Gegenwart von Methylamin in verd. Alkohol (ROSENMUND, PFANNKUCH, *B.* **55**, 2359, 2364). — Rötlichgelbe bis rote Nadeln mit 1 H_2O (aus wäßr. Alkohol oder wäßr. Aceton). Zersetzt sich bei 180—185°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig und Essigester, schwer löslich in Chloroform, Äther und Wasser. Die alkal. Lösungen sind rot und verfärben sich bald.

β-Nitro-3.4-dimethoxy-5-benzyloxy-styrol $C_{17}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 3.4-Dimethoxy-5-benzyloxy-benzaldehyd mit Nitromethan in wäßrig-alkoholischer Kalilauge unter Eiskühlung (SPÄTH, RÖDER, *M.* **43**, 110). — F: 104—105°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Reduktion mit Zink und mit Natriumamalgam in Eisessig + Alkohol 3.4-Dimethoxy-5-benzyloxy-β-phenäthylamin.

[Formel: CH:CH·NO₂ / $C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot$ ·O·CH₃ / O·CH₃ am Benzolring]

β-Nitro-3.4.5-triacetoxy-styrol $C_{14}H_{13}O_8N = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von β-Nitro-3.4.5-trioxy-styrol mit Essigsäureanhydrid und wenig Pyridin (ROSENMUND, PFANNKUCH, *B.* **55**, 2365). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach Rotfärbung bei 183°. Schwer löslich in Petroläther, Äther und Wasser, leicht in Aceton, Chloroform und Essigester.

β-Nitro-3.4-dimethoxy-5-[carbäthoxy-oxy]-styrol $C_{13}H_{15}O_7N = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH:CH\cdot NO_2$. *B.* Bei der Kondensation von 3.4-Dimethoxy-5-[carbäthoxy-oxy]-benzaldehyd mit Nitromethan in wäßrig-alkoholischer Kalilauge unter Eiskühlung (SPÄTH, RÖDER, *M.* **43**, 107). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 96°.

β-Nitro-3.5-dimethoxy-4-[carbäthoxy-oxy]-styrol $C_{13}H_{15}O_7N = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH:CH\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SPÄTH, RÖDER, *M.* **43**, 99). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 167°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Reduktion mit Zinkstaub und mit Natriumamalgam in Eisessig + Alkohol 3.5-Dimethoxy-4-[carbäthoxy-oxy]-β-phenäthylamin.

2. *β-Oxy-α-[2.4-dioxy-phenyl]-äthylen, 2.4.β-Trioxy-styrol* $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel.

CH:CH·OH
·OH
OH

2.4-Dioxy-β-phenylsulfon-styrol, Phenyl-[2.4-dioxy-styryl]-sulfon $C_{14}H_{12}O_4S = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 7-Acetoxy-3-phenylsulfon-cumarin mit 5%iger Natronlauge (Tröger, Bolte, *J. pr.* [2] **103**, 178). — Krystalle. F: 209—210°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. — $Na_2C_{14}H_{10}O_4S$. Gelb, amorph.

[4-Chlor-phenyl]-[2.4-dioxy-styryl]-sulfon $C_{14}H_{11}O_4ClS = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 7-Acetoxy-3-[4-chlor-phenylsulfon]-cumarin mit 5%iger Natronlauge (Tröger, Bolte, *J. pr.* [2] **103**, 185). — Krystalle. F: 193°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Natronlauge. — $Na_2C_{14}H_9O_4ClS$. Gelb, amorph.

Phenyl-[2.4-dimethoxy-styryl]-sulfon $C_{16}H_{16}O_4S = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-[2.4-dioxy-styryl]-sulfon und Dimethylsulfat in 5%iger Natronlauge (Tröger, Bolte, *J. pr.* [2] **103**, 180). — Hellgelb, amorph. F: 108°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Natronlauge.

[4-Chlor-phenyl]-[2.4-dimethoxy-styryl]-sulfon $C_{16}H_{15}O_4ClS = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Tröger, Bolte, *J. pr.* [2] **103**, 185). — Gelblich, amorph. F: 77°.

p-Tolyl-[2.4-dioxy-styryl]-sulfon $C_{15}H_{14}O_4S = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 7-Acetoxy-3-p-tolylsulfon-cumarin mit 5%iger Natronlauge (Tröger, Bolte, *J. pr.* [2] **103**, 182). — Krystalle. F: 184°. — $Na_2C_{15}H_{12}O_4S$. Gelb, amorph.

p-Tolyl-[2.4-dimethoxy-styryl]-sulfon $C_{17}H_{18}O_4S = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolyl-[2.4-dioxy-styryl]-sulfon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (Tröger, Bolte, *J. pr.* [2] **103**, 183). — Gelblich, amorph. F: 108° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Alkalilauge.

Phenyl-[2.4-diacetoxy-styryl]-sulfon $C_{18}H_{16}O_6S = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenyl-[2.4-dioxy-styryl]-sulfon mit Essigsäureanhydrid auf 130—150° (Tröger, Bolte, *J. pr.* [2] **103**, 180). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112°.

[4-Chlor-phenyl]-[2.4-diacetoxy-styryl]-sulfon $C_{18}H_{15}O_6ClS = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Tröger, Bolte, *J. pr.* [2] **103**, 185). — Gelbliche Krystalle. F: 112°.

p-Tolyl-[2.4-diacetoxy-styryl]-sulfon $C_{19}H_{18}O_6S = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Tröger, Bolte, *J. pr.* [2] **103**, 183). — Nadeln. F: 108°.

2. Trioxy-Verbindungen $C_9H_{10}O_3$.

1. *2.4.5-Trioxy-1-propenyl-benzol* $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel...

CH:CH·CH₃
·OH
HO·
OH

2.4.5-Trimethoxy-1-propenyl-benzol, Asaron $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$ (H 1129; E I 555)[1]). *V.* Zum Vorkommen im äther. Öl der Wurzeln von Asarum europaeum L. (Haselwurz) vgl. a. Gerö, *C.* **1929** I, 947. Im äther. Öl der Rhizome von Asarum caudatum (Burlage, Lynn, *J. am. pharm. Assoc.* **16**, 407; *C.* **1927** II, 579). Zum Vorkommen im äther. Öl des Rhizoms von Acorus calamus L. vgl. a. Ossowski, *Roczniki Farm.* **5**, 1; *C.* **1929** I, 3000. Im äther. Öl von Acorus gramineus Sol. (Kimura, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 531, S. 37; *C.* **1926** II, 1289). Im japanischen Möhrensamenöl (Daucus carota L.) von Pflanzen mit langer zylindrischer Wurzel (Asahina, Tsukamoto, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 538, S. 98; *C.* **1927** I, 1843). — F: 59° (As., Ts.). — Liefert beim Behandeln mit Tetranitromethan in Aceton bei Gegenwart von Pyridin unter Eiskühlung β-Nitro-asaron (E. Schmidt, Mitarb., *B.* **55**, 1754). — Physiologisches Verhalten: J. Boedler in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 245.

Diasaron von Gerö $C_{24}H_{32}O_6$. Wahrscheinlich stereoisomer mit dem H 1130 aufgeführten Diasaron von Széki, *B.* **39**, 2423. Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Diisoeugenol, S. 917. — *V.* Im äther. Öl der Wurzeln von Asarum europeum L. (Gerö, *C.* **1929** I, 947). — Krystalle. F: 100°. Gibt mit dem Diasaron von Széki Schmelzpunktsdepression.

[1]) Über ein als β-Asaron bezeichnetes flüssiges Stereoisomeres vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] Rao, Subramaniam, *Soc.* **1937**, 1338.

2.4.5-Trimethoxy-1-[β-nitro-propenyl]-benzol, β-Nitro-asaron $C_{12}H_{15}O_5N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH:C(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Asaron mit Tetranitromethan in Aceton bei Gegenwart von Pyridin unter Eiskühlung (E. SCHMIDT, Mitarb., *B.* 55, 1754). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 98—99°.

2. ***3.4.5-Trioxy-1-propenyl-benzol, 5-Propenyl-pyrogallol*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$.

4-Oxy-3-methoxy-5-äthoxy-1-propenyl-benzol oder 3-Oxy-5-methoxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol $C_{12}H_{16}O_3$, Formel I oder II, **Isomyristicinol.** *B.* Bei längerem Kochen von Isomyristicin (Syst. Nr. 2696) mit Methylmagnesiumjodid in Benzol (KAFUKU, ITIKAWA, KATO, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 533, S. 58; *C.* **1926** II, 2791). — F: 34° bis 35°. Löslich in Alkalien. — Besitzt einen spezifischen Geruch.

I.: C_6H_2-Ring mit $CH:CH \cdot CH_3$, $C_2H_5 \cdot O$, $O \cdot CH_3$, OH
II.: C_6H_2-Ring mit $CH:CH \cdot CH_3$, $CH_3 \cdot O$, OH, $O \cdot C_2H_5$
III.: C_6H_3-Ring mit $CH:CH \cdot CH_2 \cdot OH$, $O \cdot CH_3$, OH
IV.: C_6H_2-Ring mit $CH_2 \cdot CH:CH_2$, $CH_3 \cdot O$, $O \cdot CH_3$, OH

3. ***3-Oxy-1-[3.4-dioxy-phenyl]-propen-(1), γ-[3.4-Dioxy-phenyl]-allylalkohol, 3.4-Dioxy-zimtalkohol*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot OH$.

4-Oxy-3-methoxy-zimtalkohol, Coniferylalkohol $C_{10}H_{12}O_3$, Formel III (H 1131). *V.* An Benzoesäure gebunden im Siam-Benzoeharz (REINITZER, *Ar.* **252** [1914], 342, 346; **259**, 60; **1925**, 352; **1926**, 131; ZINKE, DZRIMAL, *M.* **41**, 426; Z., *M.* **42**, 449). — *B.* Bei der Einw. gärender Hefe auf Coniferylaldehyd (PAULY, FEUERSTEIN, *B.* **62**, 305). — Zersetzt sich bei der Destillation im Hochvakuum (P., F.). Gibt mit Phloroglucin-Salzsäure eine rote Färbung; die Reaktion tritt nach kurzer Einw. von Benzopersäure erst beim Erhitzen, nach 2-tägiger Einw. von Benzopersäure nicht mehr auf (KÜRSCHNER, *C.* **1929** II, 414). — Das Phenylurethan schmilzt bei 108° (P., F.). — Ammoniumsalz. Krystalle (TIEMANN, *B.* **8** [1875], 1132; vgl. P., F.).

3-Methoxy-4-methoxymethoxy-zimtalkohol $C_{12}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. gärender Hefe auf 3-Methoxy-4-methoxymethoxy-zimtaldehyd (PAULY, FEUERSTEIN, *B.* **62**, 305). — $Kp_{2,5}$: 166—168°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 86°.

4. ***3.4.5-Trioxy-1-allyl-benzol, 5-Allyl-pyrogallol*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$.

4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-allyl-benzol, 5-Allyl-pyrogallol-1.3-dimethyläther $C_{11}H_{14}O_3$, Formel IV (E I 556). *B.* Beim Kochen von Pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-allyläther mit Dimethylanilin (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **102**, 37). — Natriumsalz. Schwer löslich.

3.4.5-Trimethoxy-1-allyl-benzol, 5-Allyl-pyrogallol-trimethyläther, Elemicin $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ (H 1131; E I 556). *V.* Im äther. Öl von Cymbopogon procerus A. Cam. sowie im Öl einer vorläufig Cymbopogon Nr. 2 genannten Pflanze (VAN EERDE, *Pharm. Weekb.* **61**, 1189, 1190; *C.* **1924** II, 2796). Im äther. Öl der Blätter von Boronia Muelleri Cheel (PENFOLD, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **62** [1928], 234). Im äther. Öl der Blätter von Backhousia myrtifolia Hook et Harv. (P., *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **56** [1922], 128).

4-Oxy-3-methoxy-5-äthoxy-1-allyl-benzol oder 3-Oxy-5-methoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol $C_{12}H_{16}O_3$, Formel V oder VI, **Myristicinol.** *B.* Bei längerem Kochen von Myristicin (Syst. Nr. 2696) mit Methylmagnesiumjodid in Benzol (KAFUKU, ITIKAWA, KATO, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 533, S. 58; *C.* **1926** II, 2791). — Kp_6: 153—155°. D_4^{25}: 1,0818. n_D^{25}: 1,5287.

V.: C_6H_2-Ring mit $CH_2 \cdot CH:CH_2$, $C_2H_5 \cdot O$, $O \cdot CH_3$, OH
VI.: C_6H_2-Ring mit $CH_2 \cdot CH:CH_2$, $CH_3 \cdot O$, OH, $O \cdot C_2H_5$

3.4-Dimethoxy-5-äthoxy-1-allyl-benzol oder 3.5-Dimethoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$, **Myristicinol-methyläther.** Kp_3: 120—122° (KAFUKU, ITIKAWA, KATO, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 533, S. 58; *C.* **1926** II, 2791). D_4^{25}: 1,030. n_D^{25}: 1,5202.

3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-allyl-benzol mit Acetylchlorid

in Eisessig (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **102**, 38). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 43—44°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium in verd. Alkohol unter 3/4 Atm. Überdruck 3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-1-propyl-benzol.

5. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3$.

Ergostadientriol $C_{28}H_{46}O_3$, s. nebenstehende Formel, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

6. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_3$.

1. ***1.2.4-Trioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_3$, Formel I.

1.4-Dioxy-2-methoxy-naphthalin, 2-Methoxy-1.4-naphthohydrochinon $C_{11}H_{10}O_3$, Formel II. *B.* Bei der Reduktion von 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4) mit $Na_2S_2O_4$ in siedendem Wasser (FIESER, *Am. Soc.* **48**, 2933). — Nadeln (aus $Na_2S_2O_4$-haltigem Wasser). Zersetzt sich bei ca. 107°.

I. II. III. IV. V

1.2-Dioxy-4-methoxy-naphthalin, 4-Methoxy-1.2-naphthohydrochinon $C_{11}H_{10}O_3$, Formel III. *B.* Bei der Reduktion von 4-Methoxy-naphthochinon-(1.2) mit $Na_2S_2O_4$ in siedendem Wasser (FIESER, *Am. Soc.* **48**, 2931). — Nadeln (aus $Na_2S_2O_4$-haltigem Wasser). Zersetzt sich bei ca. 130°. — Färbt sich beim Aufbewahren schwarz.

1.4-Dioxy-2-α-naphthoxy-naphthalin $C_{20}H_{14}O_3 = (HO)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. Die H 1132 als solches beschriebene Verbindung wird von PUMMERER, HUPPMANN (*B.* **60**, 1444) als 1.4-Dioxy-2-[4-oxy-naphthyl-(1)]-naphthalin (S. 1114) erkannt.

1.4-Dioxy-2-[2.3-dioxy-phenoxy]-naphthalin $C_{16}H_{12}O_5 = (HO)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2$. Die H 1132 als solches beschriebene Verbindung wird von PUMMERER, HUPPMANN (*B.* **60**, 1443) als 1.4-Dioxy-2-[3.4.5-trioxy-phenyl]-naphthalin (S. 1156) erkannt.

4-Methoxy-1.2-diacetoxy-naphthalin $C_{15}H_{14}O_5$, Formel IV ($R = CH_3$). *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf 1.2-Dioxy-4-methoxy-naphthalin (FIESER, *Am. Soc.* **48**, 2931). Beim Behandeln von 4-Methoxy-naphthochinon-(1.2) mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid in Eisessig (F.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser.

2-Methoxy-1.4-diacetoxy-naphthalin $C_{15}H_{14}O_5$, Formel V ($R = CH_3$). Nadeln (aus verd. Methanol). F: 129—130° (FIESER, *Am. Soc.* **48**, 2933). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroin.

4-Äthoxy-1.2-diacetoxy-naphthalin $C_{16}H_{16}O_5$, Formel IV ($R = C_2H_5$). *B.* Beim Behandeln von 4-Äthoxy-naphthochinon-(1.2) mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid in Eisessig (FIESER, *Am. Soc.* **48**, 2933). — Fast farblose Krystalle (aus Ligroin). F: 108—109°.

2-Äthoxy-1.4-diacetoxy-naphthalin $C_{16}H_{16}O_5$, Formel V ($R = C_2H_5$). Krystalle. F: 81,5° (FIESER, *Am. Soc.* **48**, 2934). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, löslich in Ligroin und Petroläther.

2-α-Naphthoxy-1.4-diacetoxy-naphthalin $C_{24}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. Die H 1133 als solches beschriebene Verbindung wird von PUMMERER, HUPPMANN (*B.* **60**, 1450) als 4.1′.4′-Triacetoxy-dinaphthyl-(1.2′) $C_{26}H_{20}O_6$ (S. 1114) erkannt.

2-[2.3-Diacetoxy-phenoxy]-1.4-diacetoxy-naphthalin $C_{24}H_{20}O_9$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_5\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Die H 1133 als solches beschriebene Verbindung wird von PUMMERER, HUPPMANN (*B.* 60, 1449) als 1.4-Diacetoxy-2-[3.4.5-triacetoxy-phenyl]-naphthalin $C_{26}H_{22}O_{10}$ (S. 1156) erkannt.

1.2.4-Triacetoxy-naphthalin $C_{16}H_{14}O_6$ = $C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$ (H 1133). *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit Zink und Essigsäureanhydrid (TOMMASI, *G.* 50 I, 268). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 133—134°.

3-Chlor-1.2.4-trioxy-naphthalin $C_{10}H_7O_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (ZINCKE, *B.* 25 [1892], 3600, 3604). Beim Kochen einer Lösung von 2.3-Oxido-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (H 17, 510) in 50%iger Essigsäure mit einer konzentrierten, wenig Salzsäure enthaltenden Zinn(II)-chlorid-Lösung (Z.). — Nadeln. F: 142—143°. — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4).

[Naphthyl-(1)]-[1.4-dioxy-naphthyl-(2)]-sulfon $C_{20}H_{14}O_4S$, s. nebenstehende Formel (E I 557). Liefert bei längerem Kochen mit Eisessig die Verbindung $C_{20}H_{12}O_3S$ (s. u.) (HINSBERG, *B.* 57, 838).

Verbindung $C_{20}H_{12}O_3S$ („Iso-α-naphthalinsulfoxyd-α-naphthochinon") (E I 557). *B.* Bei längerem Kochen von [Naphthyl-(1)]-[1.4-dioxy-naphthyl-(2)]-sulfon mit Eisessig (HINSBERG, *B.* 57, 838). Beim Erwärmen einer Lösung der Verbindung $C_{20}H_{12}O_4S$ (s. u.) in Eisessig und wenig konz. Jodwasserstoffsäure mit konzentrierter wäßriger schwefliger Säure auf dem Wasserbad (H.). — Gelbbraune Krystalle mit $^1/_2$ $CHCl_3$ (aus Chloroform + Ligroin). Schwer löslich in siedendem methylalkoholischem Ammoniak. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett. — Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub und etwas Ammoniak in verd. Natronlauge und Eintragen in verd. Salzsäure eine hellgelbe, krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 110°.

Verbindung $C_{20}H_{12}O_4S$ („Iso-α-naphthalinsulfon-α-naphthochinon") (E I 557). Zur Bildung durch Oxydation der Verbindung $C_{20}H_{12}O_3S$ mit Wasserstoffperoxyd vgl. noch HINSBERG, *B.* 57, 838. — Gelbrote Krystalle mit $^1/_2$ $CHCl_3$ (aus Chloroform + Ligroin). Löslich in warmem methylalkoholischem Ammoniak mit brauner Farbe; die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar.

Verbindung $C_{20}H_{12}O_5S$ („Iso-α-naphthalinsulfon-oxy-α-naphthochinon"). *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_{20}H_{12}O_4S$ in wenig Methanol mit verd. Natronlauge (HINSBERG, *B.* 57, 839). — $NaC_{20}H_{11}O_5S + ^1/_2H_2O$. Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in verd. Methanol.

Thioschwefelsäure-S-[1.4-dioxy-naphthyl-(2)-ester], [1.4-Dioxy-naphthyl-(2)]-thioschwefelsäure $C_{10}H_8O_5S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthochinon-(1.4) und Natriumthiosulfat in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (HELLER, *J. pr.* [2] 108, 273). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Wasser [Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-thioschwefelsäure. — $KC_{10}H_7O_5S_2$. Zersetzt sich in wäßr. Lösung allmählich beim Aufbewahren, rasch beim Erwärmen unter Bildung eines amorphen grünen Niederschlags, der sich beim Behandeln mit Alkalien violettrot färbt.

[Naphthyl-(2)]-[3.4-dioxy-naphthyl-(1)]-sulfon $C_{20}H_{14}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verreiben äquimolekularer Mengen Naphthochinon-(1.2) und β-Naphthalinsulfinsäure in wenig Essigsäure (HINSBERG, *B.* 58, 1336). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 172° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf 170—180° und Lösen der Schmelze in Eisessig die Verbindung $C_{40}H_{24}O_6S_2$ (s. u.). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in Eisessig entsteht 4-[β-Naphthylsulfon]-naphthochinon-(1.2). — Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit gelber Farbe.

Verbindung $C_{40}H_{24}O_6S_2$ („Iso-bis-[β-naphthalinsulfoxyd-β-naphthochinon]"). *B.* Beim Erhitzen von [Naphthyl-(2)]-[3.4-dioxy-naphthyl-(1)]-sulfon auf 170—180° und Lösen der Schmelze in Eisessig (HINSBERG, *B.* 58, 1336, 1337). — Gelbbraune Krystalle mit 1 $CHCl_3$ (aus Chloroform + Petroläther). Leicht löslich in Eisessig und Chloroform. Löslich in verd. Natronlauge mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit braunvioletter Farbe. — Liefert beim Behandeln mit o-Phenylendiamin in Essigsäure eine rote, krystallinische, in Alkalien lösliche Verbindung $C_{46}H_{28}O_4N_2S_2$(?).

Thioschwefelsäure-S-[3.4-dioxy-naphthyl-(1)-ester], [3.4-Dioxy-naphthyl-(1)]-thioschwefelsäure $C_{10}H_8O_5S_2$, Formel I auf S. 1096 (H 1133). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung [Naphthochinon-(1.2)-yl-(4)]-thioschwefelsäure (HELLER, *J. pr.* [2] 108, 273). — $KC_{10}H_7O_5S_2$. Krystalle (aus schwefligsäurehaltigem Wasser).

1-Oxy-2.4-bis-[4-chlor-phenylmercapto]-naphthalin, 2.4-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-naphthol-(1) $C_{22}H_{14}OCl_2S_2$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von α-Naphthol-natrium mit 4-Chlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[4-chlor-phenylester] in Alkohol (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1724, 1728). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°.

1-Oxy-2.4-bis-[2.5-dichlor-phenylmercapto]-naphthalin, 2.4-Bis-[2.5-dichlor-phenylmercapto]-naphthol-(1) $C_{22}H_{12}OCl_4S_2 = HO \cdot C_{10}H_5(S \cdot C_6H_3Cl_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von α-Naphthol-natrium mit 2.5-Dichlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2.5-dichlor-phenylester] in Alkohol (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1724, 1728). — F: 172°.

2.4-Bis-[4-chlor-phenylmercapto]-naphthyl-(1)-acetat $C_{24}H_{16}O_2Cl_2S_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_5(S \cdot C_6H_4Cl)_2$. F: 135° (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1728).

I. [Formel: Naphthalin mit OH (1), OH (2), $S \cdot SO_3H$ (4)] II. [Formel: Naphthalin mit OH (1), $S \cdot C_6H_4Cl$ (2), $S \cdot C_6H_4C.$ (4)] III. [Formel: Naphthalin mit OH (1), $S \cdot CN$ (2), $S \cdot CN$ (4)] IV. [Formel: Naphthalin mit OH, HO, OH]

1-Oxy-2.4-dirhodan-naphthalin, 2.4-Dirhodan-naphthol-(1) $C_{12}H_6ON_2S_2$, Formel III. *B.* Beim Behandeln von α-Naphthol mit überschüssigem Kaliumrhodanid und Brom in 96%iger Essigsäure (KAUFMANN, OEHRING, *B.* **59**, 193; I. G. Farbenind., D.R.P. 484360; *C.* **1929** II, 3251; *Frdl.* **16**, 434). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118—119° (Zers.) (K., OE.; I. G. Farbenind.).

2. ***1.4.5-Trioxy-naphthalin, Hydrojuglon*** $C_{10}H_8O_3$, Formel IV (H 1134; E I 558). β-Hydrojuglon wird von ZAHN, OCHWAT (*A.* **462**, 74 Anm.) als Diketoform (5-Oxy-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin) angesehen. — *B.* Eine Verbindung, die vielleicht als nicht rein erhaltenes β-Hydrojuglon anzusehen ist, entsteht beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Phenol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Natriumchlorid auf 200—210° (I. G. Farbenind., D.R.P. 454762; *C.* **1928** I, 2664; *Frdl.* **16**, 2915). Als Triacetat isoliertes Hydrojuglon bildet sich bei der Einw. von gärender Hefe auf Juglon (LÜERS, MENGELE, *Bio. Z.* **179**, 244).

Triacetat $C_{16}H_{14}O_6 = C_{10}H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ (H 1135). F: 128—129° (LÜERS, MENGELE, *Bio. Z.* **179**, 244).

2.3-Dichlor-1.4.5-trioxy-naphthalin, Juglondichlorid $C_{10}H_6O_3Cl_2$, Formel V (E I 558). *B.* Bei der Reduktion von 2.3-Dichlor-5-oxy-naphthochinon-(1.4) mit Zinkstaub und Schwefelsäure in Äther (WHEELER, DAWSON, MCEWEN, *Am. Soc.* **45**, 1974). — Graue, metallisch glänzende Prismen (aus verd. Alkohol). F: 157° (Zers.). Leicht löslich in Aceton und Äther, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Ligroin.

2.3-Dichlor-1.4.5-triacetoxy-naphthalin $C_{16}H_{12}O_6Cl_2 = C_{10}H_3Cl_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dichlor-1.4.5-trioxy-naphthalin mit Essigsäureanhydrid (WHEELER, DAWSON, MCEWEN, *Am. Soc.* **45**, 1974). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 182°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Äther.

2.3-Dibrom-1.4.5-trioxy-naphthalin, Juglondibromid $C_{10}H_6O_3Br_2$, Formel VI (E I 538). *B.* Beim Schütteln von Juglon mit Brom in Eisessig (WHEELER, NAIMAN, *Am. Soc.* **44**, 2332). — F: 102°. — Zersetzt sich am Licht und an der Luft, ist bei Gegenwart von Essigsäure haltbar.

V. [Formel: Naphthalin mit OH, Cl, Cl, HO, OH] VI. [Formel: Naphthalin mit OH, Br, Br, HO, OH] VII. [Formel: Naphthalin mit Br, OH, Br, Br, HO, OH] VIII. [Formel: Naphthalin mit HS, OH, SH]

2.3.8-Tribrom-1.4.5-trioxy-naphthalin $C_{10}H_5O_3Br_3$, Formel VII. *B.* Bei der Reduktion von 2.3.8-Tribrom-5-oxy-naphthochinon-(1.4) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in Äther (WHEELER, ANDREWS, *Am. Soc.* **43**, 2585). — Graugrünliche Nadeln (aus Benzol). F: 106—107°. Löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Chloroform. — Liefert bei der Einw. von heißem Wasser eine Verbindung vom Schmelzpunkt 168°.

2.3.8-Tribrom-1.4.5-triacetoxy-naphthalin $C_{16}H_{11}O_6Br_3 = C_{10}H_2Br_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3.8-Tribrom-1.4.5-trioxy-naphthalin mit Essigsäureanhydrid (WHEELER, ANDREWS, *Am. Soc.* **43**, 2585). — Prismen (aus Eisessig). F: 219—220°.

3. ***2.3.6-Trioxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_3 = C_{10}H_5(OH)_3$.

2-Oxy-3.6-dimercapto-naphthalin, 3.6-Dimercapto-naphthol-(2) $C_{10}H_8OS_2$, Formel VIII. *B.* Beim Erwärmen von 2-[Carbäthoxy-oxy]-3.6-dimercapto-naphthalin mit

sehr verdünnter alkoholischer Alkalilauge (BLUMENSTOCK-HALWARD, RIESZ, *M.* **50**, 140, 142). — Krystalle (aus Benzin + Benzol). F: 152°. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine blaugrüne Färbung.

2-Oxy-3.6-bis-methylmercapto-naphthalin, 3.6-Bis-methylmercapto-naphthol-(2) $C_{12}H_{12}OS_2 = HO\cdot C_{10}H_5(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2-[Carbäthoxy-oxy]-3.6-dimercapto-naphthalin (s. u.) mit Dimethylsulfat und Natriumcarbonat in wenig Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit 2n-alkoh. Kalilauge (BLUMENSTOCK-HALWARD, RIESZ, *M.* **50**, 139, 141). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser. — Kuppelt mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in 2n-Kalilauge unter Bildung von 1-[4-Nitro-benzolazo]-3.6-bis-methylmercapto-naphthol-(2). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine grüne Färbung.

2-Methoxy-3.6-bis-methylmercapto-naphthalin, 3.6-Bis-methylmercapto-naphthol-(2)-methyläther $C_{13}H_{14}OS_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_5(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln einer konz. Lösung von 3.6-Bis-methylmercapto-naphthol-(2) in Alkohol mit Dimethylsulfat und Natriumcarbonat (BLUMENSTOCK-HALWARD, RIESZ, *M.* **50**, 140, 142). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser.

2-[Carbäthoxy-oxy]-3.6-dimercapto-naphthalin $C_{13}H_{12}O_3S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_5(SH)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)-dichlorid mit Zinkstaub und siedendem Alkohol (BLUMENSTOCK-HALWARD, RIESZ, *M.* **50**, 139, 140). — Krystalle (aus Benzin). F: 117°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2-[Carbäthoxy-oxy]-3.6-bis-acetylmercapto-naphthalin $C_{17}H_{16}O_5S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_5(S\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)-dichlorid mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat in Eisessig (BLUMENSTOCK-HALWARD, RIESZ, *M.* **50**, 140, 143). — Gelbliche Krystalle (aus Benzin + Benzol). F: 120°.

2. 3.4.1¹-Trioxy-1-methyl-naphthalin $C_{11}H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C_{10}H_5(OH)_2$.

4.1¹-Dioxy-3-acetoxy-1-methyl-naphthalin $C_{13}H_{12}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 559).

E I 559, Z. 5 v. o. statt „Erhitzen" lies „Behandeln".

Z. 6 v. o. hinter „konz. Schwefelsäure" schalte ein „und Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser".

3. 3.4.6-Trioxy-13-äthyl-5.8.9.10.13.14-hexahydro-phenanthren $C_{16}H_{20}O_3$, Formel I (R = H).

4-Oxy-3.6-dimethoxy-13-äthyl-5.8.9.10.13.14-hexahydro-phenanthren $C_{18}H_{24}O_3$, Formel I (R = CH_3). Zur Konstitution vgl. CAHN, *Soc.* **1930**, 702. — *B.* Bei der Hydrierung von 3.6-Dimethoxy-4.5-oxido-13-vinyl-5.8.9.10.13.14-hexahydro-p'enanthren (Formel II;

I. $CH_2\cdot CH_2$ — CH — CH_2 — CH; C — C_2H_5; $CH_2\cdot C(O\cdot R)$; R·O OH

II. $CH_2\cdot CH_2$ — CH — CH_2 — CH; C — $CH:CH_2$; $CH\cdot C(O\cdot CH_3)$; $CH_3\cdot O$ O

Syst. Nr. 2405) in Gegenwart von Palladiumschwarz in Alkohol unter Zusatz von Natriumdicarbonat (WIELAND, KOTAKE, *B.* **58**, 2011). — Prismen (aus Alkohol). F: 168—169° (W. K.). — Liefert bei kurzem Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure 4-Oxy-3-methoxy-6-oxo-13-äthyl-5.6.7.8.9.10.13.14-oktahydro-phenanthren (Syst. Nr. 777) (W., K.). — Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

7. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_3$.

1. ***2.4.6-Trioxy-diphenylmethan, 2-Benzyl-phloroglucin*** $C_{13}H_{12}O_3$, Formel I auf S. 1098. *B.* Bei der Reduktion von 2.4.6-Trioxy-benzophenon mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Essigsäure (KLARMANN, FIGDOR, *Am. Soc.* **48**, 804). — Nicht rein erhalten. — Bactericide Wirkung: K., F.; K., *Am. Soc.* **48**, 2359.

2. ***2.4.2'-Trioxy-diphenylmethan*** $C_{13}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3'.5'-Dibrom-2.4.2'-trioxy-diphenylmethan $C_{13}H_{10}O_3Br_2$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 1 Mol 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid mit 4 Mol Resorcin und 1 Mol Kaliumhydroxyd in wenig Wasser (KOHN, JAWETZ, *M.* **44**, 199, 202). — Krystalle (aus Wasser). Färbt sich bei ca. 190° gelb, schmilzt bei 202° unter Braunfärbung.

I. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot$ (OH, OH) $\cdot$OH   II. (Br, OH, Br) $\cdot CH_2\cdot$ (OH) $\cdot$OH   III. (Br, OH, Br) $\cdot CH_2\cdot$ (OH, OH)

3. ***2.5.2'-Trioxy-diphenylmethan*** $C_{13}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3'.5'-Dibrom-2.5.2'-trioxy-diphenylmethan $C_{13}H_{10}O_3Br_2$, Formel III. *B.* Beim Kochen von 1 Mol 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid mit 4 Mol Hydrochinon und 1 Mol Kaliumhydroxyd in wenig Wasser (KOHN, JAWETZ, *M.* **44**, 199, 203). — Färbt sich von 160° an dunkel und verkohlt bei höherer Temperatur.

4. ***2.3'.4'-Trioxy-diphenylmethan*** $C_{13}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.5-Dibrom-2.3'.4'-trioxy-diphenylmethan $C_{13}H_{10}O_3Br_2$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 1 Mol 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid mit 4 Mol Brenzcatechin und 1 Mol Kaliumhydroxyd in wenig Wasser (KOHN, JAWETZ, *M.* **44**, 199, 201). — Nadeln (aus Wasser). F: 157—159° (unter Braunfärbung).

IV. HO$\cdot$ (OH) $\cdot CH_2\cdot$ (HO, Br, Br)   V. HO$\cdot$ (Br, Br) $\cdot CH_2\cdot$ (OH) $\cdot$OH   VI. HO$\cdot$ (Br, Br) $\cdot CH_2\cdot$ (OH, OH)

5. ***2.4.4'-Trioxy-diphenylmethan*** $C_{13}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

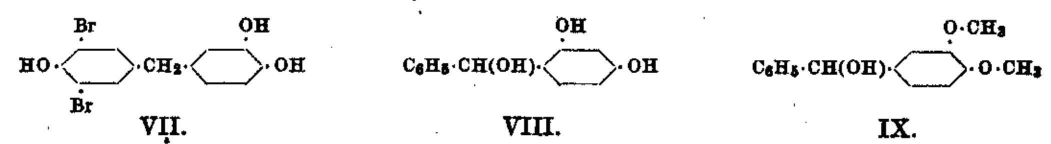
3'.5'-Dibrom-2.4.4'-trioxy-diphenylmethan $C_{13}H_{10}O_3Br_2$, Formel V. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid mit 5 Mol Resorcin und 1 Mol Kaliumhydroxyd in wenig Wasser (KOHN, WIESEN, *M.* **45**, 254, 258). — Krystalle (aus Wasser). F: 182—183°.

6. ***2.5.4'-Trioxy-diphenylmethan*** $C_{13}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3'.5'-Dibrom-2.5.4'-trioxy-diphenylmethan $C_{13}H_{10}O_3Br_2$, Formel VI. *B.* Beim Kochen von 1 Mol 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid mit 5 Mol Hydrochinon und 1 Mol Kaliumhydroxyd in wenig Wasser (KOHN, WIESEN, *M.* **45**, 254, 257). — Krystalle (aus Benzol + wenig Alkohol). F: 200° (Zers.). Sehr schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol.

7. ***3.4.4'-Trioxy-diphenylmethan*** $C_{13}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3'.5'-Dibrom-3.4.4'-trioxy-diphenylmethan $C_{13}H_{10}O_3Br_2$, Formel VII. *B.* Beim Kochen von 1 Mol 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid mit 5 Mol Brenzcatechin und 1 Mol Kaliumhydroxyd in wenig Wasser (KOHN, WIESEN, *M.* **45**, 254, 259). — Krystalle (aus Wasser). F: 147—148° (unter Dunkelfärbung). Leicht löslich in Alkohol und Benzol.



VII. VIII. IX.

8. ***2.4.α-Trioxy-diphenylmethan, 2.4-Dioxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_3$, Formel VIII (E I 559). Beim Erwärmen mit Eisessig entsteht 2.4.2'.4'-Tetraoxy-α.α'-diphenyl-stilben (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 83, 85).

9. ***3.4.α-Trioxy-diphenylmethan, 3.4-Dioxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4-Dimethoxy-benzhydrol $C_{15}H_{16}O_3$, Formel IX (H 1135). Liefert mit Malonsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbad β-Phenyl-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-isobernsteinsäure, beim Erhitzen auf 160—190° β-Phenyl-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure (BAILLON, *A. ch.* [9] **15**, 77, 78).

10. ***2.2'.α-Trioxy-diphenylmethan, 2.2'-Dioxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_3 = (HO\cdot C_6H_4)_2CH\cdot OH$.

2.2'-Dimethoxy-benzhydrol $C_{15}H_{16}O_3 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd-methyläther und 2-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther (ZIEGLER, OCHS, *B.* **55**, 2273). — Krystalle. F: 85—86°.

11. ***4.4'.α-Trioxy-diphenylmethan, 4.4'-Dioxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_3$ = $(HO\cdot C_6H_4)_2CH\cdot OH$.

4.4'-Dimethoxy-benzhydrol $C_{15}H_{16}O_3$ = $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot OH$ (H 1136). Zur Bildung durch Reduktion von 4.4'-Dimethoxy-benzophenon mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge vgl. a. BERGMANN, HERVEY, *B.* **62**, 916. — F: 71—72° (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 302). Farbumschlag in Eisessig bei Gegenwart verschiedener Puffer: CONANT, HALL, *Am. Soc.* **49**, 3065. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Aceton bei 16,5° 4.4'-Dimethoxy-diphenylmethan (ST., G.).

4.4'-Diäthoxy-benzhydrol $C_{17}H_{20}O_3$ = $(C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot OH$. *B.* Aus 4.4'-Diäthoxy-benzophenon bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol oder beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 100° (MONTAGNE, *R.* **41**, 721). — Krystalle (aus Petroläther). F: 59° (korr.).

Phenyl-[4.4'-dimethoxy-benzhydryl]-sulfid $C_{21}H_{20}O_2S$ = $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Dimethoxy-α-phenylmercapto-diphenylessigsäure für sich auf 130—140° oder mit Pyridin (BISTRZYCKI, RISI, *Helv.* **8**, 589). — Nadeln (aus Eisessig). F: 50,5° bis 51,5°. Leicht löslich in siedendem Benzol, Ligroin, Äther, Alkohol und Eisessig. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure rötlich orangefarben; beim Erwärmen nimmt die Lösung einen bräunlichen Ton an.

12. ***1.3.4-Trioxy-2-allyl-naphthalin*** $C_{13}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel (R = H).

O·R
·CH₂·CH:CH₂
·O·R
O·R

1.3.4-Triacetoxy-2-allyl-naphthalin $C_{19}H_{18}O_6$, s. nebenstehende Formel (R = $CO\cdot CH_3$). *B.* Bei der Reduktion von 3-Oxy-2-allyl-naphthochinon-(1.4) mit Zink und Essigsäureanhydrid in Eisessig (FIESER, *Am. Soc.* **48**, 3209). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 155,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

2. Trioxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_3$.

1. ***2.4.6-Trioxy-dibenzyl, β-Phenäthyl-phloroglucin*** $C_{14}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.4.6-Trioxy-desoxybenzoin mit amalgamiertem Zink und 5%iger Salzsäure (KLARMANN, FIGDOR, *Am. Soc.* **48**, 804). — Krystalle (aus Benzol). F: 159—160° (K., F.). — Gibt mit Eisenchlorid einen rosa Niederschlag (K., F.). — Bactericide Wirkung: K., F.; K., *Am. Soc.* **48**, 2359.

OH
C₆H₅·CH₂·CH₂· ·OH
OH

Diacetat $C_{18}H_{18}O_5$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben dem Triacetat (s. u.) beim Erwärmen von 2.4.6-Trioxy-dibenzyl mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbad (KLARMANN, FIGDOR, *Am. Soc.* **48**, 805). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135° bis 136°. Löslich in Alkalilauge. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol einen braunen Niederschlag.

Triacetat $C_{20}H_{20}O_6$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Öl. Unlöslich in Alkalilauge (KLARMANN, FIGDOR, *Am. Soc.* **48**, 805).

2. ***4.4'.α-Trioxy-dibenzyl, [4-Oxy-phenyl]-[4-oxy-benzyl]-carbinol*** $C_{14}H_{14}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Oxy-4.4'-dimethoxy-dibenzyl, [4-Methoxy-phenyl]-[4-methoxy-benzyl]-carbinol, Di-p-methoxytoluylenhydrat $C_{16}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 1137). *B.* Aus Desoxyanisoin bei der Reduktion mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur oder mit Natriumamalgam und Essigsäure (BUCK, JENKINS, *Am. Soc.* **51**, 2166). — Krystalle. F: 110,4° (B., J.). — Liefert beim Behandeln mit Eisessig und konz. Salzsäure 4.4'-Dimethoxy-stilben (WIECHELL, *A.* **279** [1892], 341; B., J.).

3. ***4.α.α'-Trioxy-dibenzyl, α-Phenyl-α'-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol*** $C_{14}H_{14}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

α-Phenyl-α'-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol, 4-Methoxy-hydrobenzoin $C_{15}H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

a) **Höherschmelzende Form.** Bezeichnung als Hydrobenzanisoin: JENKINS, *Am. Soc.* **54** [1932], 1159. — *B.* Entsteht nach ORECHOW, TIFFENEAU (*Bl.* [4] **47**, 1412, 1418) bei der Hydrolyse des flüssigen Diacetats, nach MCKENZIE, LUIS (*B.* **65** [1932], 797) bei der Hydrolyse des festen Diacetats mit alkoh. Kalilauge. — Blättchen (aus Wasser oder Benzol). F: 134—135° (O., T.). 1 g löst sich in ca. 165 cm³ heißem Wasser; in organischen

Lösungsmitteln schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Form (O., T.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (O., T.).

b) Niedrigerschmelzende Form. Bezeichnung als Isohydrobenzanisoin: JENKINS, *Am. Soc.* **54** [1932], 1159. — *B.* Entsteht nach ORECHOW, TIFFENEAU (*Bl.* [4] **37**, 1412, 1418) bei der Hydrolyse des festen Diacetats, nach MCKENZIE, LUIS (*B.* **65** [1932], 797) bei der Hydrolyse des flüssigen Diacetats mit alkoh. Kalilauge. — Nadeln (aus Wasser). F: 111—112° (O., T.). 1 g löst sich in ca. 100 cm³ heißem Wasser; leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und heißem Benzol (O., T.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett (O., T.).

Beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure liefern beide Formen Phenyl-[4-methoxy-benzyl]-keton und Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-acetaldehyd (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **37**, 1419).

α-Phenyl-α'-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol-diacetat $C_{19}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in einer krystallinischen und einer öligen Form beim Kochen von 4-Methoxy-stilbendibromid mit wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **37**, 1412, 1418). — Die feste Form bildet bei 65—75° schmelzende Krystalle und ist in Alkohol schwerer löslich als die flüssige Form (O., T.). — Verhalten der beiden Formen bei der Hydrolyse s. in den vorangehenden Abschnitten.

4. ***1.2-Dioxy-1-phenyl-1-[2-oxy-phenyl]-äthan, α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylenglykol*** $C_{14}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

α-Phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylenglykol $C_{15}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol Benzoylcarbinol mit 2 Mol 2-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther (STOERMER, FRICK, *B.* **57**, 25). — Krystalle (aus Wasser). F: 96°. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Formaldehyd. Liefert beim Erhitzen mit $NaHSO_3$-Lösung Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-acetaldehyd.

5. ***2-Oxy-3.5-bis-oxymethyl-diphenyl*** $C_{14}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerer Einw. von ca. 4 Mol Formaldehyd-Lösung auf 2-Oxy-diphenyl in Natronlauge bei Zimmertemperatur (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 103). — Blättchen (aus Wasser). F: 124,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Benzol. Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

HO CH₂·OH
CH₂·OH

3. Trioxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_3$.

1. ***1-Phenyl-3-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.6-Trioxy-dibenzylmethan, 2-[γ-Phenyl-propyl]-phloroglucin*** $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_2(OH)_3^{2.4.6}$. *B.* Bei der Reduktion von [2.4.6-Trioxy-phenyl]-β-phenäthyl-keton mit amalgamiertem Zink und 5%iger Salzsäure (KLARMANN, *Am. Soc.* **48**, 2364). — Krystalle (aus Benzol). F: 80—81° (unkorr.). — Bactericide Wirkung: K.

2. ***[4-Oxy-phenyl]-[4-oxy-β-phenäthyl]-carbinol, α.γ-Bis-[4-oxy-phenyl]-propylalkohol, 4.4'-Dioxy-hydrochalkol*** $C_{15}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

[4-Methoxy-phenyl]-[4-methoxy-β-phenäthyl]-carbinol, α.γ-Bis-[4-methoxy-phenyl]-propylalkohol, 4.4'-Dimethoxy-hydrochalkol $C_{17}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 4.4'-Dimethoxy-chalkon mit 2 Mol Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in Aceton (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 297). — Nadeln. F: 66—67°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tief rotvioletter Farbe.

4. α-Äthyl-α-phenyl-α'-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol, 2-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-butandiol-(1.2) $C_{16}H_{18}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_2H_5$.

α-Äthyl-α-phenyl-α'-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol, 2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butandiol-(1.2) $C_{17}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_2H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form, α-Form. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-propionyl-carbinol und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (MCKENZIE, Mitarb., *Bl.* [4] **45**, 417, 418). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 90°.

b) Höherschmelzende Form, β-Form. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-benzoyl-carbinol und Äthylmagnesiumbromid in siedendem Äther (MCKENZIE, Mitarb., *Bl.* [4] **45**, 417, 419). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 112—113°.

5. 1.5-Bis-[4-oxy-phenyl]-pentanol-(3), Bis-[4-oxy-β-phenäthyl]-carbinol $C_{17}H_{20}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

1.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pentanol-(3), Bis-[4-methoxy-β-phenäthyl]-carbinol, β.β'-[4-Methoxy-benzyl]-isopropylalkohol $C_{19}H_{24}O_3 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot OH$. *B.* Bei der Hydrierung von Dianisalaceton bei Gegenwart von Palladium(II)-chlorid bei ca. 20° in Aceton (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 306). — Nadeln (aus Methanol). F: 80—81,5°.

[MATERNE]

8. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. 3-Oxy-1.3-bis-[4-oxy-phenyl]-propen-(1), [4-Oxy-phenyl]-[4-oxy-styryl]-carbinol $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

1-Chlor-3-methoxy-1.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) $C_{18}H_{19}O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH:CCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (E I 561). Zur Bildung nach STRAUS (*A.* **374** [1910], 152) vgl. STRAUS, HEYN, *A.* **445**, 107. — Beim Aufbewahren erhält man außer 4.4'-Dimethoxy-chalkon (vgl. E I 562) noch Methylchlorid und sehr geringe Mengen 2.4.6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-pyryliumchlorid (ST., H., *A.* **445**, 95, 96, 108; vgl. ST., *A.* **458**, 271). Wird der Zerfall beim Aufbewahren durch Kühlung aufgehalten, so bildet sich das durch seine Reaktion mit Natriummethylat nachgewiesene 3-Chlor-3-methoxy-1.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1) (Syst. Nr. 780) (ST., H., *A.* **445**, 108).

2. 1.3-Bis-[4-oxy-benzyl]-cyclohexanol-(2) $C_{20}H_{24}O_3 = H_2C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)\\ CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)\end{smallmatrix}\!>\!CH \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 1.3-Bis-[4-oxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2) mit Natriumamalgam in Alkohol unter Zusatz von Ammoniumchlorid bei Zimmertemperatur (VORLÄNDER, *B.* **58**, 133). — Nadeln (aus 40%igem Alkohol). F: 185° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwerer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Wasser und Petroläther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine kaum merkliche Gelbfärbung. Die Lösung in Alkalilauge ist farblos.

Triacetat $C_{26}H_{30}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_9(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1.3-Bis-[4-oxy-benzyl]-cyclohexanol-(2) mit 10 Tln. Acetanhydrid und 1 Tl. Natriumacetat auf 90—100° (VORLÄNDER, *B.* **58**, 133). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 133° (korr.).

9. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_3$.

1. ***1.2.4-Trioxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel.

1.2.4-Triacetoxy-anthracen $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-anthrachinon-(1.4) mit Natriumacetat und Zinkstaub in Acetanhydrid (FIESER, *Am. Soc.* **50**, 471). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 191°. Mäßig löslich in Benzol und Eisessig. Verdünnte Lösungen fluorescieren blau.

2. ***1.2.7-Trioxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel.

1.2.7-Trimethoxy-anthracen $C_{17}H_{16}O_3 = C_{14}H_7(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Reduktion von 1.2.7-Trimethoxy-anthrachinon mit amalgamiertem Aluminium und wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei Siedetemperatur (MACMASTER, PERKIN, *Soc.* **1927**, 1308). — Nadeln (aus Ligroin). F: 95°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Gibt in Alkohol und Benzol fluorescierende Lösungen. — Die Lösung in Schwefelsäure ist orangegelb und färbt sich beim Erhitzen blau mit grüner Fluorescenz.

3. ***1.2.9-Trioxy-anthracen, 1.2-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3$, Formel I auf S. 1102, ist desmotrop mit 1.2-Dioxy-anthron-(9), Syst. Nr. 780.

2-Methoxy-1.9-diacetoxy-anthracen $C_{19}H_{16}O_5$, Formel II auf S. 1102 ($R = CH_3$). *B.* Durch Acetylierung von 1-Oxy-2-methoxy-anthron-(9) (MILLER, PERKIN, *Soc.* **127**, 2688). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 202°.

1.9-Diacetoxy-2-[carbäthoxy-oxy]-anthracen $C_{21}H_{18}O_7$, Formel II ($R = CO \cdot O \cdot C_2H_5$). *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf 1-Oxy-2-[carbäthoxy-oxy]-anthron-(9) in kaltem Pyridin (PERKIN, STORY, *Soc.* **1929**, 1418). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177—180°. Die alkoh. Lösung zeigt tiefblaue Fluorescenz.

I. (OH, OH, ·OH) II. ($CH_3 \cdot CO \cdot O$, $O \cdot CO \cdot CH_3$, ·O·R) III. (OH, ·OH, OH) IV. (OH, OH, OH)

4. ***1.2.10-Trioxy-anthracen, 3.4-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3$, Formel III, ist desmotrop mit 3.4-Dioxy-anthron-(9), Syst. Nr. 780.

1.2.10-Triacetoxy-anthracen $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ (H 1139). Liefert beim Erhitzen mit Eisenchlorid in Eisessig auf 85° und nachfolgenden Behandeln mit Salzsäure 1.2.1'.2'-Tetraoxy-9.9'-dihydro-dianthron (GOODALL, PERKIN, *Soc.* **125**, 474).

5. ***1.5.9-Trioxy-anthracen, 1.5-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3$, Formel IV, ist desmotrop mit 1.5-Dioxy-anthron-(9), Syst. Nr. 780.

1.5.9-Triacetoxy-anthracen $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ (H 1139; E I 562). F: 184—185° (GOODALL, PERKIN, *Soc.* **125**, 473).

6. ***1.8.10-Trioxy-anthracen, 4.5-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3$, Formel V. Vgl. 4.5-Dioxy-anthron-(9), Syst. Nr. 780.

7. ***2.3.9-Trioxy-anthracen, 2.3-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3$, Formel VI, ist desmotrop mit 2.3-Dioxy-anthron-(9), Syst. Nr. 780.

3-Methoxy-2.9-diacetoxy-anthracen $C_{19}H_{16}O_5$, Formel VII. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-3-methoxy-anthron-(9) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BISTRZYCKI, ZEN-RUFFINEN, *Helv.* **3**, 382). — Prismen (aus Eisessig). F: 158,5—160,5°. In der Siedehitze ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösung in Eisessig fluoresciert bläulich. — Liefert bei kurzem Kochen mit Chromessigsäure 2-Methoxy-3-acetoxy-anthrachinon.

V. (OH, OH, OH) VI. (OH, ·OH, ·OH) VII. ($O \cdot CO \cdot CH_3$, $\cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, $\cdot O \cdot CH_3$) VIII. (OH, ·OH, HO·)

2.3.9-Triacetoxy-anthracen, [2.3-Diacetoxy-anthranyl-(9)]-acetat $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ (H 1140). *B.* Aus 2.3-Dioxy-anthranol-(9) und Essigsäureanhydrid in Pyridin (GREEN, *Soc.* **1927**, 556). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164°.

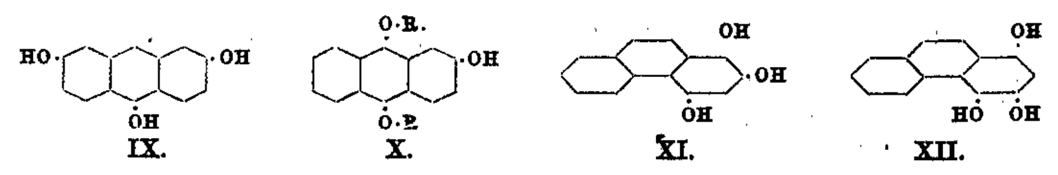
8. ***2.6.9-Trioxy-anthracen, 2.6-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3$, Formel VIII, ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-anthron-(9), Syst. Nr. 780.

2.6.9-Triacetoxy-anthracen $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ (H 1140). F: 172—173° (GOODALL, PERKIN, *Soc.* **125**, 473).

9. ***2.7.10-Trioxy-anthracen, 3.6-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3$, Formel IX, ist desmotrop mit 3.6-Dioxy-anthron-(9), Syst. Nr. 780.

2.7.10-Triacetoxy-anthracen $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. F: 175° (GOODALL, PERKIN, *Soc.* **125**, 473).

10. ***2.9.10-Trioxy-anthracen, 2-Oxy-anthrahydrochinon*** $C_{14}H_{10}O_3$, Formel X (R = H), ist desmotrop mit 2.10 (oder 3.10)-Dioxy-anthron-(9), Syst. Nr. 780.



IX. X. XI. XII.

2-Oxy-anthrahydrochinon-9.10-dischwefelsäure, 2-Oxy-leukoanthrachinon-9.10-dischwefelsäureester $C_{14}H_{10}O_9S_2$, Formel X ($R = SO_3H$). *B.* Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf nicht näher beschriebenes Leuko-2-acetoxy-anthrachinon in Pyridin

(I. G. Farbenind., D.R.P. 461500; *C.* **1928** II, 396; *Frdl.* **16**, 1011). — Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung einen roten Azofarbstoff.

11. ***1.2.4-Trioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_3$, Formel XI auf S. 1102.

1.2.4-Triacetoxy-phenanthren $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure auf Phenanthrenchinon-(1.2) unter Kühlung (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 1901). — Nadeln (aus Eisessig, Benzol oder Benzol + Ligroin). F: 189° (korr.). — Liefert bei der Hydrolyse mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und nachfolgenden Oxydation mit Luft 2-Oxy-phenanthrenchinon-(1.4) (F., *Am. Soc.* **51**, 1902). Bei der Oxydation mit Chromessigsäure bei 40° entsteht 1.2.4-Triacetoxy-phenanthrenchinon-(9.10); bei der Oxydation in Acetanhydrid oder Acetanhydrid + Eisessig bei höherer Temperatur erfolgt vorwiegend Hydrolyse des Ausgangsmaterials und des Oxydationsprodukts; einmal wurde auch die Bildung von 2-Acetoxy-phenanthrenchinon-(1.4) beobachtet (F., *Am. Soc.* **51**, 1939).

12. ***1.3.4-Trioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_3$, Formel XII auf S. 1102.

3-Methoxy-1.4-diacetoxy-phenanthren $C_{19}H_{16}O_5$, Formel XIII. *B.* Bei der Reduktion von 3-Methoxy-phenanthrenchinon-(1.4) mit Zinkstaub und Natriumacetat in siedendem Acetanhydrid (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 949). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 168,5° (unkorr.). — Versuche zur Oxydation: F.

1.3.4-Triacetoxy-phenanthren $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei der Einw. von Zinkstaub, Natriumacetat und Acetanhydrid auf 3-Oxy-phenanthrenchinon-(1.4) (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 1940). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 138°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, schwer in Ligroin.

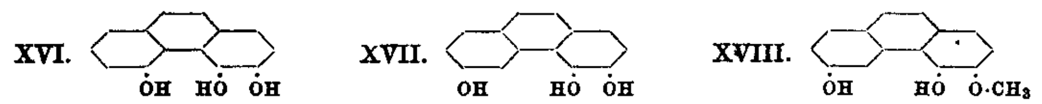
XIII. (O·CO·CH₃; CH₃·CO·O, O·CH₃) XIV. (HO, OH; ·OH) XV. (CH₃·CO·O, O·CO·CH₃; ·OH; O₂N, NO₂)

13. ***2.9.10-Trioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_3$, Formel XIV.

3.4-Dinitro-2-oxy-9.10-diacetoxy-phenanthren $C_{18}H_{12}O_9N_2$, Formel XV. *B.* Beim Kochen von 3.4-Dinitro-2-oxy-phenanthrenchinon mit Phenylhydrazin in Benzol und nachfolgenden Erhitzen mit Acetanhydrid, neben geringen Mengen harziger Produkte (J. SCHMIDT, SPOUN, *B.* **55**, 1205). — F: 232° (Zers.).

14. ***3.4.5-Trioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_3$, Formel XVI.

3.4.5-Trimethoxy-phenanthren $C_{17}H_{16}O_3 = C_{14}H_7(O\cdot CH_3)_3$ (H 1141; E I 563). Zur Bildung beim Abbau von Isothebain-methyläther vgl. noch KLEE, *Ar.* **252** [1914], 255.



15. ***3.4.6-Trioxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_3$, Formel XVII.

4.6-Dioxy-3-methoxy-phenanthren $C_{15}H_{12}O_3$, Formel XVIII (H 1141). Gibt mit ammoniakalischer Silberlösung in Aceton in der Kälte bei der Verdünnung 1:10000, in der Wärme bei 1:50000 eine blaue Färbung (GOTO, *Bl. chem. Soc. Japan* **4**, 104; *C.* **1929** II, 431).

3.4.6-Trimethoxy-phenanthren $C_{17}H_{16}O_3 = C_{14}H_7(O\cdot CH_3)_3$ (H 1141). *B.* Man erhitzt das Silbersalz der 3.5.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(1) unter 12 mm Druck auf 250—280° (PSCHORR, *A.* **373** [1910], 65). — Öl. — Pikrat $C_{17}H_{16}O_3 + C_6H_3O_7N_3$. Schmilzt zwischen 104° und 120°.

2. Trioxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_3$.

1. ***α-[4-Oxy-phenyl]-β-[4.5-dioxy-2-vinyl-phenyl]-äthylen, 4.5.4'-Trioxy-2-vinyl-stilben*** $C_{16}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

(HO·C₆H₄·CH:CH·C₆H₂(CH:CH₂)(OH)·OH)

4.5.4'-Trimethoxy-2-vinyl-stilben $C_{19}H_{20}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus α-Dimethylamino-4.5.4'-trimethoxy-2-vinyl-dibenzyl durch Behandeln mit Dimethylsulfat und nachfolgendes Erwärmen mit 20%iger Kalilauge auf 80° (H. KONDO, T. KONDO, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 105; *C.* **1927** I, 2203). — F: 79°. Leicht löslich in

Äther und in heißem Alkohol, löslich in warmem Petroläther, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Permanganat Anissäure, Oxalsäure und geringe Mengen 4.5-Dimethoxy-phthalsäure (?).

2. ***1.5.6-Trioxy-4-äthyl-phenanthren*** $C_{16}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

OH
HO OH C_2H_5

1.5.6 - Trimethoxy - 4 - äthyl - phenanthren $C_{19}H_{20}O_3 = C_2H_5 \cdot C_{14}H_6(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Hydrieren von 1.5.6-Trimethoxy-4-vinyl-phenanthren bei Gegenwart von palladinierter Tierkohle in Methanol (GULLAND, VIRDEN, *Soc.* **1928**, 933). Bei längerem Erhitzen von 3.4.8-Trimethoxy-5-äthyl-phenanthren-carbonsäure-(9) mit Eisessig im Rohr auf 230°, neben dem Lacton der 8-Oxy-3.4-dimethoxy-5-äthyl-phenanthren-carbonsäure-(9) (?) (G., V.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°.

3. 5-Oxy-1.5-bis-[4-oxy-phenyl]-pentadien-(1.3) $C_{17}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

3 - Chlor - 5 - methoxy - 1.5 - bis - [4 - methoxy - phenyl] - pentadien - (1.3) $C_{20}H_{21}O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH:CCl \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (E I 563). *B.* Durch Eintragen einer warmen ätherischen Lösung von 3.5-Dichlor-1.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.3) in Natriummethylat-Lösung (STRAUS, *A.* **458**, 291, 292). — F: 88—89° (ST., DÜTZMANN, *J. pr.* [2] **103**, 61). — Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit hellgrüner Farbe, die später nach Blaugrün umschlägt (ST., D.). Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: ST., D. — Beim Leiten eines Chlorwasserstoff enthaltenden Luftstroms über 3-Chlor-5-methoxy-1.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.3) und Behandeln mit äther. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung entsteht das Quecksilberchlorid-Doppelsalz des 3.5-Dichlor-1.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-pentadiens-(1.3) (E I **6**, 507); beim Befeuchten mit wenig Methanol, Einleiten einer Spur Chlorwasserstoff, kurzen Erwärmen auf 60—70° und Behandeln mit Quecksilber(II)-chlorid in Äther erhält man das Quecksilberchlorid-Doppelsalz des 3-Chlor-3-methoxy-1.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-pentadiens-(1.4) (Syst. Nr. 781) (ST.).

10. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_3$.

1. ***1.3.4-Trioxy-2-phenyl-naphthalin*** $C_{16}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel.

OH
$\cdot C_6H_5$
$\cdot OH$
OH

1.3.4-Triacetoxy-2-phenyl-naphthalin $C_{22}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) mit Zinkstaub, Natriumacetat und Acetanhydrid (RADULESCU, GHEORGHIU, *B.* **60**, 190). — Krystalle. F: 166—168°.

2. ***1.5.6-Trioxy-4-vinyl-phenanthren*** $C_{16}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel.

OH
HO OH $CH:CH_2$

1.5.6-Trimethoxy-4-vinyl-phenanthren $C_{19}H_{18}O_3 = CH_2:CH \cdot C_{14}H_6(O \cdot CH_3)_3$ (H 1143; E I 564). Zur Bildung durch Spaltung von Dimethebeninmethin-methylsulfmethylat mit Alkalilauge vgl. a. GULLAND, VIRDEN, *Soc.* **1928**, 926. — Nadeln. F: 121°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle 1.5.6-Trimethoxy-4-äthyl-phenanthren.

2. 1-[3.4.α-Trioxy-benzyl]-naphthalin, [3.4-Dioxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol $C_{17}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2^{3.4}$.

[3.4-Dimethoxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol $C_{19}H_{18}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrumaldehyd und α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (BAILLON, *A. ch.* [9] **15**, 75). — Liefert mit Malonsäure bei Wasserbadtemperatur β-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-β-[naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure (B., *A. ch.* [9] **15**, 84).

3. 2-[2.4.5-Trioxy-phenyl]-2-α-naphthyl-propan $C_{19}H_{18}O_3 = C_{10}H_7 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(OH)_3^{2.4.5}$.

2 - [2.4.5 - Trimethoxy - phenyl] - 2 - α - naphthyl - propan $C_{22}H_{24}O_3 = C_{10}H_7 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Oxyhydrochinontrimethyläther und Dimethyl-α-naphthyl-carbinol

in Eisessig in Gegenwart von Chlorwasserstoff (SZÉKI, *Acta chem. Szeged* **2**, Nr. 1, S. 8; *C.* **1926** I, 1984). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118°. Wird durch Einw. von konz. Schwefelsäure gelb gefärbt.

4. **Capsanthol** $C_{40}H_{60}O_3 = HO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(CH_3)_2}{CH_2—C(CH_3)}>C\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ s. H **30**, 104.

11. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_3$.

1. ***2.4.5-Trioxy-triphenylmethan*** $C_{19}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel.

OH
$(C_6H_5)_2CH\cdot$ ⬡ $\cdot OH$
OH

2.4.5-Trimethoxy-triphenylmethan $C_{22}H_{22}O_3 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Sättigen einer alkoh. Lösung von Benzhydrol und Oxyhydrochinontrimethyläther mit trocknem Chlorwasserstoff (SZÉKI, *B.* **56**, 2468). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe.

2. ***2.2'.2''-Trioxy-triphenylmethan*** $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4\cdot OH)_3$.

2.2'.2''-Trimethoxy-triphenylmethan, Tri-o-anisylmethan $C_{22}H_{22}O_3 = CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von 2.2'.2''-Trimethoxy-triphenylcarbinol mit Alkohol und konz. Salzsäure (LUND, *Am. Soc.* **49**, 1348). — Krystalle. F: 136—137°.

2.2'.2''-Trimethoxy-triphenyl-chlormethan, 2.2'.2''-Trimethoxy-tritylchlorid $C_{22}H_{21}O_3Cl = CCl(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.2'.2''-Trimethoxy-triphenylcarbinol und Acetylchlorid in Chloroform bei 30° (LUND, *Am. Soc.* **49**, 1347). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). Zersetzt sich langsam bei 170—175°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren und im Ultraviolett in 50%igem wäßrigem Aceton: L., *Am. Soc.* **49**, 1357.

5.5'.5''-Trichlor-2.2'.2''-trimethoxy-triphenylmethan $C_{22}H_{19}O_3Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5.5'.5''-Trichlor-2.2'.2''-trimethoxy-triphenylcarbinol mit Zinkstaub in siedendem Eisessig oder mit Ameisensäure (BRAND, PABST, *J. pr.* [2] **120**, 213). — Krystalle (aus Eisessig). F: 212°. Leicht löslich in Chloroform, Toluol, Xylol, Benzol, heißem Alkohol und heißem Eisessig. — Löst sich in Eisessig + Schwefelsäure mit schwach blauer Farbe.

$CH[—⬡(O\cdot CH_3)(Cl)]_3$

2.2'.2''-Tris-methylmercapto-triphenylmethan $C_{22}H_{22}S_3 = CH(C_6H_4\cdot S\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Suspension von 2.2'.2''-Tris-methylmercapto-triphenylcarbinol unter Erwärmen (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] **107**, 370). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert von 165° an und ist bei ca. 176° geschmolzen. Leicht löslich in heißem, mäßig in kaltem Alkohol und Eisessig. — Die Lösung in Eisessig wird durch konz. Schwefelsäure schwach gelblichgrün gefärbt.

2.2'.2''-Tris-methylmercapto-triphenylchlormethan, 2.2'.2''-Tris-methylmercapto-tritylchlorid $C_{22}H_{21}ClS_3 = CCl(C_6H_4\cdot S\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösungvon 2.2'.2''-Tris-methylmercapto-triphenylcarbinol in wenig Chloroform (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] **107**, 370). — Stäbchen (aus Benzol + Äther). F: ca. 140° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. — Gibt mit Eisenchlorid und Zinn(IV)-chlorid sehr unbeständige Additionsverbindungen.

2.2'.2''-Tris-äthylmercapto-triphenylchlormethan, 2.2'.2''-Tris-äthylmercapto-tritylchlorid $C_{25}H_{27}ClS_3 = CCl(C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 2.2'.2''-Tris-äthylmercapto-triphenylcarbinol in wenig Chloroform mit Chlorwasserstoff (BRAND, STEIN, *J. pr.* [2] **108**, 28). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 134°.

5.5'.5''-Trichlor-2.2'.2''-tris-methylmercapto-triphenylmethan $C_{22}H_{19}Cl_3S_3 = CH(C_6H_3Cl\cdot S\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in 5.5'.5''-Trichlor-2.2'.2''-tris-methylmercapto-triphenylcarbinol in absol. Alkohol (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 17). — Nadeln (aus Chloroform und Äther). F: 125—126°. Die Lösung in Eisessig + Schwefelsäure wird allmählich schwach grün.

5.5'.5''.α-Tetrachlor-2.2'.2''-tris-methylmercapto-triphenylmethan, 5.5'.5''-Trichlor-2.2'.2''-tris-methylmercapto-triphenylchlormethan $C_{22}H_{18}Cl_4S_3 = CCl(C_6H_3Cl\cdot S\cdot$

$CH_3)_3$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 5.5'.5''-Trichlor-2.2'.2''-tris-methylmercapto-triphenylcarbinol in wenig Chloroform oder Äther mit Chlorwasserstoff (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] 108, 3, 18). — Prismen (aus Äther). Färbt sich bei 160° rot, schmilzt unter Zersetzung bei 170°. — Löst sich in Eisessig + Schwefelsäure mit schwach grüner Farbe.

3. ***2.4'.4''-Trioxy-triphenylmethan*** $C_{19}H_{16}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$.

2.4'.4''-Trimethoxy-triphenylmethan $C_{22}H_{22}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2.4.'4''-Trioxy-triphenylcarbinol mit Zink und Salzsäure und Behandlung des erhaltenen, nicht näher beschriebenen 2.4'.4''-Trioxy-triphenylmethans mit Dimethylsulfat (GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* 47, 207). Durch Reduktion von 2.4'.4''-Trimethoxy-triphenylcarbinol mit Zinkstaub bei 80° (G., SN., *Am. Soc.* 47, 208). — Krystalle (aus Petroläther). F: 113—114°.

4. ***4.4'.4''-Trioxy-triphenylmethan, Leukoaurin*** $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4\cdot OH)_3$ (H 1143). *B.* Beim Erhitzen von trocknem Kaliumphenolat in Chloroform-Dampf bei Abwesenheit von Sauerstoff (BAINES, DRIVER, *Soc.* 125, 907). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 3,5 Mol Phenol mit 1 Mol Tetrachlorkohlenstoff und Zinkchlorid auf 135° (GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* 47, 202, 207). Durch Erwärmen des Natriumsalzes der Aurinleukosulfinsäure (Syst. Nr. 1513) mit Alkalilauge (SCHEUING, BERLINER, *B.* 56, 1585). — Krystalle (aus Chloroform und Benzol). F: ca. 240° (G., SN.). Löslich in Äther (G., SN.). Löslich in kalter verdünnter Natronlauge, unlöslich in 1,5%igem Ammoniak (G., SN.).

4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylmethan, Trianisylmethan $C_{22}H_{22}O_3 = CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_3$ (H 1143; E I 564). *B.* Zur Bildung aus Anisaldehyd und Anisol in Eisessig-Schwefelsäure (H 1143) vgl. MEISENHEIMER, v. BUDKEWICZ, KANANOW, *A.* 423, 104. Beim Kochen von Tris-[4-methoxy-phenyl]-acetaldehyd (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] 29, 459) und von [4-Methoxy-phenyl]-[4.4'.4''-trimethoxy-trityl]-keton (T., O., *Bl.* [4] 37, 439) mit alkoh. Kalilauge. — Asbestähnliche Krystalle (aus Eisessig). F: 49° (LIFSCHITZ, GIRBES, *B.* 61, 1485), 47—48° (T., O.), 47,5° (M., v. B., K.). — Die Lösung in Äther färbt sich beim Behandeln mit Luft und Salzsäure am Licht, besonders rasch bei Ultraviolettbestrahlung, gelb (L., G.).

4.4'.4''-Triacetoxy-triphenylchlormethan, Triacetylaurinchlorid $C_{25}H_{21}O_6Cl = CCl(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 4.4'.4''-Triacetoxy-triphenylcarbinol und Acetylchlorid in heißem Benzol (GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* 47, 205). — Schwach gefärbte Krystalle mit 1 Mol Krystallbenzol. Wird beim Erhitzen im Luftstrom unter vermindertem Druck bei 78° lösungsmittelfrei. Erweicht bei 168°; F: 174° (Zers.). — Spaltet beim Erhitzen auf 120—160° 1 Mol Acetylchlorid ab unter Bildung von Diacetylaurin. Liefert beim Schütteln mit fein verteiltem Silber in Brombenzol bei Gegenwart von Sauerstoff Bis-[4.4'.4''-triacetoxy-triphenylmethyl]-peroxyd.

4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylazidomethan, 4.4'.4''-Trimethoxy-tritylazid, Trianisylmethylazid $C_{22}H_{21}O_3N_3 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3C\cdot N_3$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylmethylperchlorat in Acetonitril mit Natriumazid (LIFSCHITZ, GIRBES, *B.* 61, 1488). — Nicht rein erhalten. F: 74°.

4.4'.4''-Tris-methylmercapto-triphenylmethan $C_{22}H_{22}S_3 = CH(C_6H_4\cdot S\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von 4.4'.4''-Tris-methylmercapto-triphenylcarbinol mit Zinkstaub in Eisessig (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] 107, 381). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95,5°. Mäßig löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Eisessig. — Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von konz. Schwefelsäure nach einiger Zeit schwach grünblau.

4.4'.4''-Tris-methylmercapto-triphenylchlormethan, 4.4'.4''-Tris-methylmercapto-tritylchlorid $C_{22}H_{21}ClS_3 = CCl(C_6H_4\cdot S\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von 4.4'.4''-Tris-methylmercapto-triphenylcarbinol (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] 107, 381). — Nadeln (aus Benzol). F: 152°. Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, mäßig in kaltem Benzol, schwer in Äther. Die Lösung in Eisessig ist violettblau und wird auf Zusatz von Äther farblos. Färbt sich beim Erhitzen auf mehr als 100° oder bei längerem Aufbewahren an der Luft blau. — $C_{22}H_{21}ClS_3 + HgCl_2$. Metallisch grünglänzende Nadeln (aus Eisessig), violettglänzende Nadeln (aus Eisessig + konz. Salzsäure). F: 163—165° (B., ST., *J. pr.* [2] 107, 380). — $C_{22}H_{21}ClS_3 + SnCl_4$. Metallisch grünglänzende Prismen (aus Eisessig). Schmilzt unscharf bei 210° (B., ST.).

5. ***2.4.α-Trioxy-triphenylmethan, 2.4-Dioxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Oxy-4-methoxy-triphenylcarbinol $C_{20}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel (E I 565). F: 156° (Zers.) (GOMBERG, McGILL, *Am. Soc.* 47, 2398). — Gibt beim Kochen mit Benzol oder

$(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ [Formel: OH in 2-Stellung]

Toluol sowie beim Erhitzen mit Eisessig auf 100—120° rötlichbraune Lösungen, die beim Abkühlen wieder farblos werden. Spaltet beim Erhitzen Wasser ab unter Bildung von 4-Methoxy-benzochinon-(1.2)-diphenylmethid-(1). Geschwindigkeit der Wasserabspaltung bei 100°: G., McG.

Eine von GOMBERG, McGILL beschriebene „chinoide Form" ist wahrscheinlich ein Gemisch aus 2-Oxy-4-methoxy-triphenylcarbinol und 4-Methoxy-benzochinon-(1.2)-diphenylmethid-(1) (vgl. dazu RAMART-LUCAS, MARTYNOFF, *Bl.* [5] 8 [1941], 882, 886).

2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (H 1144; E I 565). *B.* Aus Resorcindimethyläther und Benzophenonchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (GOMBERG, FORRESTER, *Am. Soc.* 47, 2384).

Bis-[2.4-dimethoxy-triphenylmethyl]-peroxyd $C_{42}H_{38}O_6 = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf eine Lösung von 2.4-Dimethoxy-triphenylmethyl (GOMBERG, FORRESTER, *Am. Soc.* 47, 2385). — Krystalle (aus Benzol). F: 146°. — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol langsam, beim Kochen mit Benzol rasch.

6. ***2.5.α-Trioxy-triphenylmethan, 2.5-Dioxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.5-Dimethoxy-triphenylcarbinol $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (H 1144; E I 565). *B.* Durch Eintragen von Aluminiumchlorid in eine Lösung von Hydrochinondimethyläther und Benzophenonchlorid in Schwefelkohlenstoff, Erhitzen zum Sieden und Zersetzen mit Eis (GOMBERG, FORRESTER, *Am. Soc.* 47, 2383). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 141°.

Bis-[2.5-dimethoxy-triphenylmethyl]-peroxyd $C_{42}H_{38}O_6 = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf eine Lösung von 2.5-Dimethoxy-triphenylmethyl (GOMBERG, FORRESTER, *Am. Soc.* 47, 2384). — Krystalle (aus Benzol). F: 149°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Kochen der Lösungen.

7. ***2.2′.α-Trioxy-triphenylmethan, 2.2′-Dioxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot OH)_2$.

2.2′-Dimethoxy-triphenylcarbinol $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ (H 1144). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit braunvioletter Farbe (BRAND, PABST, *J. pr.* [2] 120, 205). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig + konz. Salzsäure: BR., *J. pr.* [2] 109, 8. Entfärbung von Lösungen in Eisessig + Salzsäure, Eisessig + Schwefelsäure und Eisessig + Überchlorsäure durch 75%igen Alkohol (relative Basizität): BR., *J. pr.* [2] 109, 32, 34; BR., P., *J. pr.* [2] 120, 203.

5.5′-Dichlor-2.2′-dimethoxy-triphenylcarbinol $C_{21}H_{18}O_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-2-methoxy-phenylmagnesiumbromid und Benzoesäureäthylester in kaltem Äther (BRAND, PABST, *J. pr.* [2] 120, 211). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Xylol und Toluol, schwer in Eisessig und Alkohol (BR., P.). Löst sich in Eisessig + Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, in flüssigem Schwefeldioxyd fast farblos (BR., P., *J. pr.* [2] 120, 205, 211). Entfärbung von Lösungen in Eisessig + Schwefelsäure und Eisessig + Überchlorsäure durch 75%igen Alkohol (relative Basizität): BR., P., *J. pr.* [2] 120, 203.

$C_6H_5\cdot C(OH)[C_6H_3(O\cdot CH_3)(Cl)]_2$ (Formel: O·CH₃ und Cl am Ring)

2.2′-Bis-methylmercapto-triphenylcarbinol $C_{21}H_{20}OS_2 = C_6H_5\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot S\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Methylmercapto-phenylmagnesiumbromid und Benzoesäureäthylester in kaltem Äther (BRAND, STALLMANN, *B.* 54, 1584). — Blättchen (aus Alkohol oder Äther). F: 136° (BR., ST., *B.* 54, 1584). Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in heißem Alkohol, Äther und Eisessig und in kaltem Ligroin (BR., ST., *B.* 54, 1585). Löst sich in reiner konzentrierter Schwefelsäure mit gelbstichig grüner Farbe, die bald in Braunrot bis Rot umschlägt (BR., ST., *B.* 54, 1585), in flüssigem Schwefeldioxyd mit grüner Farbe (BR., PABST, *J. pr.* [2] 120, 205). Die Lösung in Eisessig oder Alkohol wird auf Zusatz von konz. Schwefelsäure oder Salzsäure tief gelbstichig grün (BR., ST., *B.* 54, 1585). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig + konz. Salzsäure: BR., *J. pr.* [2] 109, 8. Entfärbung von Lösungen in Eisessig + Salzsäure, Eisessig + Schwefelsäure und Eisessig + Überchlorsäure durch 75%igen Alkohol (relative Basizität): BR., *J. pr.* [2] 109, 34; BR., P., *J. pr.* [2] 120, 203. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Suspension von 2.2′-Bis-methylmercapto-triphenylcarbinol entsteht 2.2′-Bis-methylmercapto-triphenylchlormethan, das bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff in Lösung geht; bei einem Versuch wurde eine V e r b i n d u n g $C_{21}H_{20}OS_2$(?) (F: 158°; löslich in Eisessig und in Mineralsäuren mit roter Farbe) erhalten

(BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] 107, 359, 367). Leitet man Chlorwasserstoff unter Erwärmen in eine Suspension in absol. Alkohol, so bildet sich 2.2'-Bis-methylmercapto-triphenylmethan (BR., ST., *J. pr.* [2] 107, 368).

2.2'-Bis-äthylmercapto-triphenylcarbinol $C_{23}H_{24}OS_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-Äthylmercapto-phenylmagnesiumbromid und Benzoesäureäthylester in kaltem Äther (BRAND, STEIN, *J. pr.* [2] 108, 25). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124° (BR., ST.). Zeigt ähnliche Eigenschaften wie die vorangehende Verbindung (BR., ST.). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig + Schwefelsäure: BR., *J. pr.* [2] 109, 13. Entfärbung von Lösungen in Eisessig + Salzsäure und Eisessig + Schwefelsäure durch 75%igen Alkohol (relative Basizität): BR., *J. pr.* [2] 109, 35.

5.5'-Dichlor-2.2'-bis-methylmercapto-triphenylcarbinol $C_{21}H_{18}OCl_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-2-methylmercapto-phenylmagnesiumbromid und Benzoesäureäthylester in kaltem Äther (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] 108, 15). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134—135° (BR., G.). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit grüner Farbe (BR., PABST, *J. pr.* [2] 120, 205), in Eisessig + Überchlorsäure mit gelblichgrüner, in Eisessig + Schwefelsäure mit gelblichgrüner, in Rot umschlagender Farbe (BR., G.). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig + Überchlorsäure und in Eisessig + konz. Schwefelsäure: BR., *J. pr.* [2] 109, 11. Entfärbung dieser Lösungen durch 75%igen Alkohol (relative Basizität): BR., *J. pr.* [2] 109, 35; BR., PABST, *J. pr.* [2] 120, 203.

$C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_3(S \cdot CH_3)(Cl)]_2$

8. ***3.4.α-Trioxy-triphenylmethan, 3.4-Dioxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$.

4-Oxy-3-methoxy-triphenylcarbinol $C_{20}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel (E I 565). Existiert nur in einer farblosen („benzoiden") Form; die von GOMBERG, VAN STONE (*Am. Soc.* 38 [1916], 1593) und ANDERSON (*Am. Soc.* 51, 1894) beschriebene „chinoide" Form ist wahrscheinlich ein Gemisch aus 4-Oxy-3-methoxy-triphenylcarbinol und 3-Methoxy-fuchson (vgl. RAMART-LUCAS, MARTYNOFF, *Bl.* [5] 8 [1941], 882, 886). — Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Äther: ANDERSON, *Am. Soc.* 51, 1890, 1895.

$(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$

3.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ (H 1145; E I 566). *B.* Durch Umsetzung von Brenzcatechindimethyläther mit Benzophenonchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (GOMBERG, FORRESTER, *Am. Soc.* 47, 2386).

Bis-[3.4-dimethoxy-triphenylmethyl]-peroxyd $C_{42}H_{38}O_6 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf eine Lösung von 3.4-Dimethoxy-triphenylmethyl (GOMBERG, FORRESTER, *Am. Soc.* 47, 2386). — Krystalle (aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 162,5°.

9. ***4.4'.α-Trioxy-triphenylmethan, 4.4'-Dioxy-triphenylcarbinol, Carbinolform des Benzaurins***[1]) $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2$.

4.4'-Dimethoxy-triphenylcarbinol, Benzaurindimethyläther $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ (H 1145; E I 566). Löst sich in Eisessig + Schwefelsäure mit orangeroter bis dunkelroter Farbe (BRAND, *J. pr.* [2] 109, 2). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig + konz. Salzsäure: BR., *J. pr.* [2] 109, 15. Entfärbung von Lösungen in Eisessig + Salzsäure durch 75%igen Alkohol (relative Basizität): BR., *J. pr.* [2] 109, 36; ZIEGLER, BOYE, *A.* 458, 239. — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid. Orangerote Krystalle (WELTZIEN, MICHEEL, HESS, *A.* 433, 263 Anm. 1).

4.4'-Diäthoxy-triphenylcarbinol, Benzaurindiäthyläther $C_{23}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von Benzaurin mit Diäthylsulfat in verd. Natronlauge (R. MEYER, GERLOFF, *B.* 57, 597). — Krystalle (aus Benzol). F: 75—76°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Äther, Chloroform, Benzol und Benzin.

4.4'-Dibenzyloxy-triphenylcarbinol, Benzaurindibenzyläther $C_{33}H_{28}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von Benzaurin mit Benzylchlorid in alkoh. Kalilauge (R. MEYER, GERLOFF, *B.* 57, 597). — Krystalle (aus Benzol). F: 110°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol und Benzin.

4.4'-Diacetoxy-triphenylcarbinol, Benzaurindiacetat $C_{23}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Die H 1145 als Benzaurindiacetat beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 144—146° (HERZIG, WENGRAF, *M.* 22, 606) konnte von R. MEYER, GERLOFF (*B.*

[1]) Benzaurin selbst ist unter der chinoiden Form als 4'-Oxy-fuchson (Syst. Nr. 756) eingeordnet.

56, 100) nicht erhalten werden. — *B.* Benzaurindiacetat entsteht beim Kochen von Benzaurin mit Acetanhydrid oder mit Acetanhydrid und Natriumacetat (DOEBNER, *B.* **12** [1879], 1465; *A.* **217** [1883], 229; M., G., *B.* **56**, 103). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 119° (D.; M., G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser (D.). — Ist auch bei längerem Kochen mit Wasser beständig (D.).

[4.4'-Dimethoxy-triphenylmethyl]-perchlorat, [4.4'-Dimethoxy-trityl]-perchlorat $C_{21}H_{19}O_6Cl = [C_6H_5 \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2]ClO_4$ (H 1145). Zur Konstitution vgl. die S. 693 zitierte Literatur über die Konstitution der ester- bzw. salzartigen Verbindungen des Triphenylcarbinols. — Orangerote, violettglänzende Nadeln. F: 212° (DILTHEY, ALFUSZ, *B.* **62**, 2079), 210° (LIFSCHITZ, GIRBES, *B.* **61**, 1486); der H 1145 wiedergegebene Wert 112° bis 113° von GOMBERG, CONE (*A.* **370** [1909], 195) ist vermutlich auf einen Druckfehler zurückzuführen. Die Lösung in wenig wasserfreiem Aceton ist orangerot und wird auf Zusatz von mehr Aceton oder absol. Alkohol schließlich fast farblos; die so erhaltenen Lösungen sind gegenüber Lackmus sauer und werden beim Erwärmen gelb (D., A.; vgl. L., G., *B.* **61**, 1465). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform und kryoskopisches Verhalten in Nitrobenzol: L., G., *B.* **61**, 1470; vgl. dazu D., A., NEUHAUS, *B.* **62**, 2740. Ebullioskopisches Verhalten in Nitrobenzol: D., A., N. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 25°: L., G., *B.* **61**, 1477. — Hydrolyse einer Lösung in wasserfreiem Aceton durch verd. Alkohol oder wäßr. Aceton: D., A. Liefert bei der Einw. von Kaliumeisen(II)-cyanid in Chloroform Tetrakis-[4.4'-dimethoxy-triphenylmethyl]-eisen(II)-cyanid (Syst. Nr. 1123) (L., G., *B.* **61**, 1490).

[4.4'-Dimethoxy-triphenylmethyl]-rhodanid, [4.4'-Dimethoxy-trityl]-rhodanid $C_{22}H_{19}O_2NS = C_6H_5 \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus [4.4'-Dimethoxy-triphenylmethyl]-perchlorat beim Schütteln mit Kaliumrhodanid in Chloroform (LIFSCHITZ, GIRBES, *B.* **61**, 1488). — Krystalle. F: 112°; die Schmelze ist gelb. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform; die Lösungen sind in der Kälte farblos bis gelblich, in der Wärme gelblich bis gelb. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform und absol. Alkohol: L., G., *B.* **61**, 1469. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol, Acetonitril, Aceton und Nitrobenzol bei 25° in Gegenwart oder Abwesenheit von Quecksilber(II)-cyanid oder Quecksilber(II)-rhodanid: L., G., *B.* **61**, 1475.

4.4'-Bis-methylmercapto-triphenylcarbinol $C_{21}H_{20}OS_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Mol Thioanisol mit etwas weniger als 1 Mol Benzotrichlorid in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit Sodalösung, neben anderen Produkten (BRAND, VOGT, *J. pr.* [2] **107**, 388). Bei der Einw. von 4-Methylmercapto-phenylmagnesiumbromid auf Benzoesäureäthylester in Äther unter Eiskühlung (BR., STALLMANN, *J. pr.* [2] **107**, 374). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol + Benzin). F: 110—111° (unter Blaufärbung) (BR., ST., *J. pr.* [2] **107**, 374). Leicht löslich in Benzol und Äther, schwerer in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther (BR., V.). Die Lösung in Eisessig färbt sich beim Erwärmen schwach, bei Zusatz von Mineralsäuren stärker blaugrün (BR., V.; BR., ST., *B.* **54**, 1580). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig + konz. Salzsäure: BR., *J. pr.* [2] **109**, 15. Entfärbung der Lösung in Eisessig + Salzsäure durch 75%igen Alkohol (relative Basizität): BR., *J. pr.* [2] **109**, 36.

[4.4'-Bis-methylmercapto-triphenylmethyl]-perchlorat, [4.4'-Bis-methylmercapto-trityl]-perchlorat $C_{21}H_{19}O_4ClS_2 = [C_6H_5 \cdot C(C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3)_2]ClO_4$. Zur Konstitution vgl. die S. 693 zitierte Literatur über Konstitution der ester- oder salzartigen Derivate des Triphenylcarbinols. — *B.* Aus 4.4'-Bis-methylmercapto-triphenylcarbinol durch Einw. von 70%iger Überchlorsäure in Eisessig (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] **107**, 375). — Bronzefarbene Kryställchen. F: 195° (Zers.).

2. Trioxy-Verbindungen $C_{20}H_{18}O_3$.

1. ***1.2-Diphenyl-1-[2.4.5-trioxy-phenyl]-äthan*** $C_{20}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_2(OH)_3^{2.4.5}$.

1.2-Diphenyl-1-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-äthan $C_{23}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Phenylbenzylcarbinol und Oxyhydrochinontrimethyläther in Eisessig in Gegenwart von Chlorwasserstoff (SZÉKI, *Acta chem. Szeged* **2**, Nr. 1, S. 10; *C.* **1928** I, 1984). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2. ***2-Oxy-1-phenyl-2.2-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan, Bis-[4-oxy-phenyl]-benzyl-carbinol*** $C_{20}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2$.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-benzyl-carbinol $C_{22}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ (E I 566). F: 143—144° (LEY, KIRCHNER, *Z. anorg. Ch.* **173**, 410). — Geht auch beim Erhitzen mit konz. Ameisensäure in β-Phenyl-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen über.

3. ***1-Oxy-1-phenyl-2.2-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan, Phenyl-[4.4'-dioxy-benzhydryl]-carbinol*** $C_{20}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$.

Phenyl-[4.4'-dimethoxy-benzhydryl]-carbinol, α-Phenyl-β.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_{22}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Bis-[4-methoxy-phenyl]-acetaldehyd durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther (TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **33**, 1836). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure 4.4'-Dimethoxy-benzophenon.

4. ***1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1-[4-oxy-phenyl]-äthan, α.α'-Diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol*** $C_{20}H_{18}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

α.α'-Diphenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol, Anisylhydrobenzoin $C_{21}H_{20}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form, α-Form. *B.* Durch Einw. von 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid auf Benzoin in Äther (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **29**, 452; McKENZIE, LUIS, TIFFENEAU, WEILL, *Bl.* [4] **45**, 420). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203—204° (McK., Mitarb.). Sehr schwer löslich in Benzol, löslich in Toluol und warmem Eisessig, fast unlöslich in Äther (O., T.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe (O., T.). — Gibt beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure Phenyl-[4-methoxy-benzhydryl]-keton (O., T., *C. r.* **171**, 474; *Bl.* [4] **29**, 452; McK., Mitarb.).

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form. *B.* Aus Phenyl-anisoyl-carbinol durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid (McKENZIE, LUIS, TIFFENEAU, WEILL, *Bl.* [4] **45**, 422). — Flocken (aus Benzol + Petroläther). F: 155—156°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grünbraune Färbung. — Gibt beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure Phenyl-[4-methoxy-benzhydryl]-keton.

5. ***1.2-Dioxy-1.1-diphenyl-2-[4-oxy-phenyl]-äthan, α.α-Diphenyl-α'-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol*** $C_{20}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α.α-Diphenyl-α'-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-mandelsäure-äthylester durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **29**, 455). — Pulverförmig. F: 192—194°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in heißem Toluol und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe. — Liefert beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure Diphenyl-[4-methoxy-phenyl]-acetaldehyd und Phenyl-[4-methoxy-benzhydryl]-keton (O., T., *C. r.* **171**, 475; *Bl.* [4] **29**, 456).

6. ***1.1-Diphenyl-1-[2.4.5-trioxy-phenyl]-äthan*** $C_{20}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot C(C_6H_5)_2$; HO·; ·OH; OH

1.1-Diphenyl-1-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-äthan $C_{23}H_{24}O_3 = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Methyl-diphenyl-carbinol und Oxyhydrochinontrimethyläther in Eisessig in Gegenwart von Chlorwasserstoff (SZÉKI, *Acta chem. Szeged* **2**, Nr. 1, S. 9; *C.* **1926** I, 1984). — Krystalle (aus Alkohol). F: 121°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Liefert bei allmählicher Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig unter Kühlung 5-Methoxy-2-[α.α-diphenyl-äthyl]-benzochinon-(1.4) (Syst. Nr. 783) (Sz., *B.* **62**, 1377).

7. ***2'.4'.5'-Trioxy-2-methyl-triphenylmethan*** $C_{20}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel.

OH; CH_3; HO·; ·$CH(C_6H_5)$·; HO

2'.4'.5'-Trimethoxy-2-methyl-triphenylmethan $C_{23}H_{24}O_3 = C_6H_5\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Oxyhydrochinontrimethyläther und 2-Methyl-benzhydrol in Eisessig in Gegenwart von Chlorwasserstoff (SZÉKI, *Acta chem. Szeged* **2**, Nr. 1, S. 7; *C.* **1926** I, 1984). — Nadeln. F: 100°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin.

8. ***4'.4''.2¹-Trioxy-2-methyl-triphenylmethan, 4'.4''-Dioxy-2-oxymethyl-triphenylmethan. Phenolphthalol*** $C_{20}H_{18}O_3 = (HO\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ (H 1146). Zur Bildung durch Reduktion von Phenolphthalin mit Natriumamalgam in Essigsäure vgl. BUCKNER, *Am. J. Physiol.* **74**, 354; *C.* **1926** I, 2467, 2468. — Prismen (aus Eisessig). F: 190°. — Liefert beim Aufbewahren an der Luft oder unter der Einw. einer Oxydase Phenolphthalein. Die farblose Lösung in wäßrig-alkoholischer Natronlauge gibt mit Kaliumferricyanid infolge Oxydation zu Phenolphthalein (H 1147) eine tiefrosa Färbung.

3. Trioxy-Verbindungen $C_{21}H_{20}O_3$

1. ***1-Oxy-1.1-diphenyl-3-[3.4-dioxy-phenyl]-propan, α.α-Diphenyl-γ-[3.4-dioxy-phenyl]-propylalkohol*** $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

α.α-Diphenyl-γ-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propylalkohol $C_{23}H_{24}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-2-benzoyl-äthan und Phenyl-

magnesiumbromid in Äther (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] **119**, 117). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 102—103°. Sehr leicht löslich in Toluol, Aceton, Alkohol und Eisessig, schwer in Petroläther.

2. ***1.2-Diphenyl-2-[2.4.5-trioxy-phenyl]-propan*** $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot C_6H_2(OH)_3^{2.4.5}$

1.2-Diphenyl-2-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-propan $C_{24}H_{26}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Methyl-phenyl-benzyl-carbinol und Oxyhydrochinon-trimethyläther in Eisessig in Gegenwart von Chlorwasserstoff (SZÉKI, *Acta chem. Szeged* **2**, Nr. 1, S. 10; *C.* **1929** I, 1984). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111°. — Gibt bei allmählicher Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig unter Kühlung 5-Methoxy-2-[α.β-diphenyl-isopropyl]-benzochinon-(1.4) (Sz., *B.* **62**, 1377).

3. ***4.4'.α-Trioxy-3.3'-dimethyl-triphenyl-methan, 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenyl-carbinol, Carbinolform des o-Kresolbenzeins*** $C_{21}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von o-Kresolbenzein (Syst. Nr. 756) mit 5%iger Natronlauge und Zersetzen des Dinatriumsalzes mit Ammoniumchlorid-Lösung in Gegenwart von Äther (ORNDORFF, MCNULTY, *Am. Soc.* **49**, 993). — Würfel (aus Äther + Benzol). Leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Verliert beim Erhitzen auf 80—90° oder beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure 1 Mol Wasser und geht in o-Kresolbenzein über.

$HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$

4.4'-Diacetoxy-3.3'-dimethyl-triphenylcarbinol $C_{25}H_{24}O_5 = C_6H_5\cdot C(OH)[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus o-Kresolbenzein durch Acetylierung (ORNDORFF, MCNULTY, *Am. Soc.* **49**, 996). — Gelbliches Pulver (aus Benzol + Ligroin, Alkohol oder Essigester). F: 104—105°.

5.5'(?)-Dibrom-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylcarbinol, Carbinolform des Dibrom-o-kresolbenzeins $C_{21}H_{18}O_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dibrom-o-kresolbenzein (Syst. Nr. 756) beim Kochen mit 5%iger Natronlauge (ORNDORFF, MCNULTY, *Am. Soc.* **49**, 994). — Fast farblose Krystalle.

$HO\cdot C_6H_2(CH_3)(Br)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_2(CH_3)(Br)\cdot OH$ (?)

4. Trioxy-Verbindungen $C_{22}H_{22}O_3$.

1. ***1-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-2-benzyl-propandiol-(2.3), α-[4-Oxy-phenyl]-α'.α'-dibenzyl-äthylenglykol*** $C_{22}H_{22}O_3 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-[4-Methoxy-phenyl]-α'.α'-dibenzyl-äthylenglykol $C_{23}H_{24}O_3 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. F: 107—108° (TIFFENEAU, LÉVY, *C. r.* **183**, 1113). — Liefert beim Behandeln mit Schwefelsäure oder beim Erhitzen bis zum Siedepunkt 1.4-Diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3).

2. ***4.4'.4''-Trioxy-3.3'.3''-trimethyl-triphenylmethan*** $C_{22}H_{22}O_3 = CH[C_6H_3(CH_3)^3(OH)^4]_3$. *B.* Beim Erhitzen von o-Kresolaurin (Syst. Nr. 783) mit Zinkstaub und Essigsäure auf 80° (GOMBERG, ANDERSON, *Am. Soc.* 47, 2029). — Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 200°.

Triacetat $C_{28}H_{28}O_6 = CH[C_6H_3(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)]_3$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid und Natriumacetat (GOMBERG, ANDERSON, *Am. Soc.* **47**, 2029). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176°.

4.4'.4''-Trimethoxy-3.3'.3''-trimethyl-triphenylchlormethan, 4.4'.4''-Trimethoxy-3.3'.3''-trimethyl-tritylchlorid $C_{25}H_{27}O_3Cl = CCl[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3]_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 4.4'.4''-Trimethoxy-3.3'.3''-trimethyl-triphenylcarbinol in Benzol bei Gegenwart von Calciumchlorid (GOMBERG, ANDERSON, *Am. Soc.* **47**, 2029). — Krystalle. F: 164°.

5. Trioxy-Verbindungen $C_{27}H_{32}O_3$.

1. ***4.4'.2''-Trioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan, 4.4'-Salicyliden-di-thymol*** $C_{27}H_{32}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 1 Mol Salicylaldehyd mit 2 Mol Thymol in verd. Schwefelsäure unter Kühlung (LLORENS, *An. Soc. españ.* [2] **18**, 142; *C.* **1921** III, 785). — Prismen mit $1C_2H_5\cdot OH$ (aus Alkohol). F: 185°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Isoamylalkohol und Benzin, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung, die beim

$HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)\cdot OH$

Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. — $Na_3C_{27}H_{29}O_3$. — $Cu_3(C_{27}H_{29}O_3)_2$. Hellgelb. — $Pb_3(C_{27}H_{29}O_3)_2$. Bläulichgrün. — $FeC_{27}H_{29}O_3$(?). Dunkelgelb.

4.4'.2''-Trimethoxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan $C_{30}H_{38}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_2(O\cdot CH_3)(CH_3)\cdot C_3H_7]_2$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Dimethylsulfat in Natronlauge (LLORENS, *An. Soc. españ.* [2] **18**, 144; *C.* **1921** III, 785). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137—138°. Löslich in Alkohol und Äther.

4.4'.2''-Triäthoxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan $C_{33}H_{44}O_3$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_2(O\cdot C_2H_5)(CH_3)\cdot C_3H_7]_2$. *B.* Beim Kochen von 4.4'.2''-Trioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan mit Äthyljodid in alkoh. Kalilauge (LLORENS, *An. Soc. españ.* [2] **18**, 145; *C.* **1921** III, 785). — Krystalle (aus Alkohol). F: 77—78°. Löslich in Alkohol und Äther.

4.4'.2''-Triacetoxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan $C_{33}H_{38}O_6$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)(CH_3)\cdot C_3H_7]_2$. *B.* Aus 4.4'.2''-Trioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan und Acetanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (LLORENS, *An. Soc. españ.* [2] **18**, 143; *C.* **1921** III, 785). — Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, Äther und Benzin.

3.3'.3'' (oder 3.3'.5'')-Tribrom-4.4'.2''-trioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan $C_{27}H_{29}O_3Br_3$ = $HO\cdot C_6H_3Br\cdot CH[C_6HBr(OH)(CH_3)\cdot C_3H_7]_2$. *B.* Aus 4.4'.2''-Trioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan und Brom in Eisessig (LLORENS, *An. Soc. españ.* [2] **18**, 145; *C.* **1921** III, 785). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 170° (unter Braunfärbung). Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig sowie in Alkalilaugen.

3.3'.3'' (oder 3.3'.5'')-Trijod-4.4'.2''-trioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan $C_{27}H_{29}O_3I_3$ = $HO\cdot C_6H_3I\cdot CH[C_6HI(OH)(CH_3)\cdot C_3H_7]_2$. *B.* Durch Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf das Trinatriumsalz des 4.4'.2''-Trioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethans bei 40—50° (LLORENS, *An. Soc. españ.* [2] **18**, 146; *C.* **1921** III, 785). — Braungelbes Pulver. F: 111°. Löslich in Alkohol und Äther.

2. ***4.4'.3''-Trioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan, 4.4'-[3-Oxy-benzyliden]-dithymol*** $C_{27}H_{32}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von Thymol mit 3-Oxy-benzaldehyd in Gegenwart von Cyanwasserstoff und Zinkchlorid in absol. Alkohol (BELL, HENRY, *Soc.* **1928**, 2226). — Prismen (aus Chloroform). F: 165°.

CH_3 CH_3
$HO\cdot C_6H_2\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6H_2\cdot OH$
$CH(CH_3)_2$ $CH(CH_3)_2$

6. Trioxy-Verbindungen $C_{31}H_{40}O_3$.

1. ***4.4'.4''-Trioxy-2.2'.2''-trimethyl-5.5'.5''-triisopropyl-triphenylmethan, 4.4'.4''-Methenyl-tri-thymol*** $C_{31}H_{40}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von Thymol mit p-Thymotinaldehyd bei Gegenwart von Zinkcyanid und Chlorwasserstoff in Benzol oder besser bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Zinkchlorid in Alkohol (BELL, HENRY, *Soc.* **1928**, 2223). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 280°.

$CH[C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)\cdot OH]_3$

Triacetat $C_{37}H_{46}O_6$ = $CH[C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_3$. Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 186° (BELL, HENRY, *Soc.* **1928**, 2223).

2. ***4.4'.4''-Trioxy-5.5'.5''-trimethyl-2.2'.2''-triisopropyl-triphenylmethan, 4.4'.4''-Methenyl-tri-carvacrol*** $C_{31}H_{40}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog 4.4'.4''-Methenyl-tri-thymol (s. o.) unter Verwendung von Carvacrol und p-Carvacrotinaldehyd (BELL, HENRY, *Soc.* **1928**, 2223). — F: 275°.

$CH[C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)\cdot OH]_3$

Triacetat $C_{37}H_{46}O_6$ = $CH[C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_3$. Blättchen (aus Petroläther). F: 185° (BELL, HENRY, *Soc.* **1928**, 2223).

12. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3$.

1. 2.2'.2''-Trioxy-triphenylmethyl $C_{19}H_{15}O_3$ = $(HO\cdot C_6H_4)_3C$.

2.2'.2''-Trimethoxy-triphenylmethyl bzw. Hexakis-[2-methoxy-phenyl]-äthan $C_{22}H_{21}O_3$ = $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3C$ bzw. $C_{44}H_{42}O_6$ = $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3C\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_3$. Liegt nach kryoskopischen Bestimmungen in Benzol zu 80—100%, in 4-Brom-toluol fast vollständig als freies Radikal vor. — *B.* Beim Schütteln von 2.2'.2''-Trimethoxy-tritylchlorid mit fein

verteiltem Silber in Benzol (LUND, *Am. Soc.* 49, 1349). — Das Äthan bildet gelbliche Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 110°. Löslich in Benzol mit orangegelber Farbe. — Oxydiert sich in Lösung an der Luft schnell zu Bis-[tris-(2-methoxy-phenyl)-methyl]-peroxyd.

2. 4.4'.4''-Trioxy-3.3'.3''-trimethyl-triphenylmethyl $C_{22}H_{21}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$[HO\cdot C_6H_3(CH_3)]_3C$

4.4'.4''-Trimethoxy-3.3'.3''-trimethyl-triphenylmethyl bzw. **Hexakis-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthan** $C_{25}H_{27}O_3 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)]_3C$ bzw. $C_{50}H_{54}O_6 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)]_3C\cdot C[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3]_3$. *B.* Beim Schütteln von 4.4'.4''-Trimethoxy-3.3'.3''-trimethyl-tritylchlorid mit fein verteiltem Silber in Brombenzol unter Luftabschluß (GOMBERG, ANDERSON, *Am. Soc.* 47, 2029). — Wurde nur in Lösung erhalten. Die Lösung in Brombenzol ist dunkelrot und entfärbt sich an der Luft rasch unter Bildung des entsprechenden Peroxyds.

13. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3$.

1. 3-Oxy-1-phenyl-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-propen-(1), Bis-[4-oxy-phenyl]-styryl-carbinol, γ-Phenyl-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-allylalkohol $C_{21}H_{18}O_3 = (HO\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-styryl-carbinol, γ-Phenyl-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-allylalkohol $C_{23}H_{22}O_3 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.4'-Dimethoxy-benzophenon und Styrylmagnesiumbromid in Äther; wurde über das Perchlorat (s. u.) isoliert (ZIEGLER, *B.* 54, 3008; Z., OCHS, *B.* 55, 2271). — Lockeres gelbliches, amorphes Pulver. Löslich in Äther (Z., O.). — Liefert beim Kochen mit Eisessig eine Verbindung $C_{46}H_{40}O_4$ (S. 1151) (Z., O., *B.* 55, 2272). Löst sich in konz. Salzsäure mit fuchsinroter Farbe; aus der so erhaltenen Lösung fallen beim Versetzen mit Eisenchlorid oder Antimontrichlorid intensiv gefärbte Doppelsalze aus (Z., O., *B.* 55, 2258, 2259).

[Bis-(4-methoxy-phenyl)-styryl-methyl]-perchlorat, Dianisylstyrylmethylperchlorat $C_{23}H_{21}O_6Cl = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(ClO_4)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. die S. 693 zitierte Literatur über Konstitution der ester- bzw. salzartigen Verbindungen des Triphenylcarbinols. — *B.* Aus Bis-[4-methoxy-phenyl]-styryl-carbinol durch Einw. von 70%iger Überchlorsäure in Äther bei Gegenwart von Acetanhydrid und Eisessig (ZIEGLER, *B.* 54, 3005, 3008; Z., OCHS, *B.* 55, 2271). — Lockeres rotbraunes, zuweilen auch blau- oder rotviolettes Pulver. Schmilzt gegen 90° zu einer tiefroten Flüssigkeit und zersetzt sich gegen 160—170°; verpufft bei raschem Erhitzen (Z.). Löslich in Chloroform und Aceton mit fuchsinroter Farbe, die nur in der Kälte beständig ist (Z.).

2. 3.4.6-Trioxy-13-vinyl-5-phenyl-5.8.13.14-tetrahydro-phenanthren oder 3.4.6-Trioxy-13-vinyl-7-phenyl-7.8.13.14-tetrahydro-phenanthren $C_{22}H_{20}O_3$, Formel I oder II (R = H).

Phenyl-tetrahydrothebenol $C_{24}H_{24}O_3$, Formel I oder II ($R = CH_3$). *B.* Beim Kochen von Phenyl-tetrahydrothebainmethin-jodmethylat (Syst. Nr. 1870) mit Natriumäthylat-Lösung (FREUND, SPEYER, *B.* 49 [1916], 1301). — Säulen (aus Eisessig). F: 86°.

Dichlor-phenyl-tetrahydrothebenol[1]) $C_{24}H_{22}O_3Cl_2 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_{16}H_{10}Cl_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus des-N-Methyl-dichlorphenyltetrahydrothebain (Syst. Nr. 1870) durch Umsetzung mit Methyljodid bei 100° und Kochen des entstandenen Jodmethylats mit Natriumäthylat-Lösung (FREUND, SPEYER, *B.* 49 [1916], 1303, 1304). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160° bis 162°.

[1]) Im Original als Dichlorphenyldihydrothebenol bezeichnet.

14. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3$.

1.4-Dioxy-2-[4-oxy-naphthyl-(1)]-naphthalin, 4.1'.4'-Trioxy-dinaphthyl-(1.2') $C_{20}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der von BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER (*B.* 30 [1897], 2566) als 1.4-Dioxy-2-α-naphthoxy-naphthalin aufgefaßten Verbindung (H 6, 1132) zu (PUMMERER, HUPPMANN, *B.* 60, 1444). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 243° (Zers.) (P., H., *B.* 60, 1450). Sehr leicht löslich in Aceton und Äther, leicht in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in siedendem Ligroin (P., H.). Konzentrierte Alkalien lösen schwer, verdünnte leicht; die Lösungen schäumen und sind anfangs grün, später braun (P., H.). — Liefert bei der Oxydation mit Chinon oder überschüssigem Eisenchlorid in Eisessig 2-[4-Oxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.4) (P., H.).

4.1'.4'-Triacetoxy-dinaphthyl-(1.2') $C_{26}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_{10}H_5 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Ist von BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER (*B.* 30 [1897], 2566) als 2-α-Naphthoxy-1.4-diacetoxy-naphthalin (H 6, 1133) aufgefaßt worden; zur Konstitution vgl. PUMMERER, HUPPMANN, *B.* 60, 1443, 1444. — *B.* Beim Erwärmen von 4.1'.4'-Trioxy-dinaphthyl mit Acetanhydrid und Pyridin auf 100° (P., H., *B.* 60, 1450). — Nadeln (aus Eisessig). F: 336° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Alkohol.

15. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_3$.

1.3.4-Trioxy-2-benzhydryl-naphthalin, Diphenyl-[1.3.4-trioxy-naphthyl-(2)]-methan $C_{23}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel.

1.3.4-Triacetoxy-2-benzhydryl-naphthalin $C_{29}H_{24}O_6 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-2-benzhydryl-naphthochinon-(1.4) mit Zinkstaub, Acetanhydrid und Eisessig (FIESER, *Am. Soc.* 48, 3212). — Nadeln (aus Benzol). F: 215°.

16. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_3$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_{24}H_{18}O_3$.

1. ***1.2.4(?)-Tris-[4-oxy-phenyl]-benzol*** $C_{24}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Entmethylierung von 1.2.4(?)-Tris-[4-methoxy-phenyl]-benzol (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 215; *C.* 1926 I, 72). — Krystalle (aus Äther oder Chloroform). F: 300° bis 303° (korr.; Zers.).

1.2.4(?)-Tris-[4-methoxy-phenyl]-benzol $C_{27}H_{24}O_3 = C_6H_3(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von wäßr. Bromwasserstoffsäure auf 4-Methoxy-phenylpropiolsäure bei 25° (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 213; *C.* 1926 I, 72). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 169—170° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, sehr schwer in Alkohol. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grünlichgelber Fluorescenz, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. — Liefert in Chloroform mit 2 Mol Brom ein Pentabromderivat, mit 3 Mol Brom ein Hexabromderivat.

x-Pentabrom-1.2.4(?)-tris-[4-methoxy-phenyl]-benzol $C_{27}H_{19}O_3Br_5$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Brom auf 1.2.4(?)-Tris-[4-methoxy-phenyl]-benzol in Chloroform (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 214; *C.* 1926 I, 72). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 242° (korr.; Zers.).

x-Hexabrom-1.2.4(?)-tris-[4-methoxy-phenyl]-benzol $C_{27}H_{18}O_3Br_6$. *B.* Bei der Einw. von 3 Mol Brom auf 1.2.4(?)-Tris-[4-methoxy-phenyl]-benzol in Chloroform (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 214; *C.* 1926 I, 72). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 286—290° (korr.; Zers.).

2. *1.3.5-Tris-[4-oxy-phenyl]-benzol* $C_{24}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1.3.5-Tris-[4-methoxy-phenyl]-benzol mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° (SCHNEIDER, SEEBACH, *B.* 54, 2301). — Nadeln (aus Natronlauge durch Salzsäure). F: 229°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Wasser und Ligroin. — Die Lösung in Äther gibt mit Brom eine feinkrystalline Fällung. Gibt mit Salpetersäure in Eisessig eine gelbe, amorphe Nitroverbindung, die mit Alkalien braune krystallinische Salze liefert.

$C_6H_4\cdot OH$; $HO\cdot C_6H_4$; $C_6H_4\cdot OH$

1.3.5-Tris-[4-methoxy-phenyl]-benzol $C_{27}H_{24}O_3 = C_6H_3(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei 24-stdg. Erwärmen von Anisol mit einer (durch mehrstündiges Erwärmen von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 75—80° erhaltenen) Lösung von Sulfoessigsäure auf 45—50° (SCHNEIDER, SEEBACH, *B.* 54, 2299). Entsteht auch bei analoger Behandlung von 4-Methoxy-acetophenon mit einer mit etwas Wasser versetzten Lösung von Sulfoessigsäure (SCH., S., *B.* 54, 2300). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (SCH., S.), 142—142,5° (VAN DUZEE, ADKINS, *Am. Soc.* 57 [1935], 150), 142—143° (SCH., GRAMMS, *B.* 69 [1936], 2554), 156—157° (HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 214; *C.* 1926 I, 72). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin und Petroläther, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig (SCH., S.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief violetter Farbe, die in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher in Braunrot übergeht; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt eine in Nadeln krystallisierende Sulfonsäure aus (SCH., S.). Die Lösungen in Eisessig, Chloroform oder Äthylnitrat werden durch wenig Brom vorübergehend smaragdgrün gefärbt; beim Abkühlen mit Äther-Kohlensäure scheiden sich grüne Krystalle einer Additionsverbindung aus, die sich bei höherer Temperatur sofort zersetzt (SCH., S.).

1.3.5-Tris-[4-acetoxy-phenyl]-benzol $C_{30}H_{24}O_6 = C_6H_3(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von 1.3.5-Tris-[4-oxy-phenyl]-benzol mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (SCHNEIDER, SEEBACH, *B.* 54, 2301). — Nadeln. F: 154°.

2. 3.4.5-Trioxy-tetraphenylmethan, 5-Trityl-pyrogallol

$C_{25}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Triphenylcarbinol und Pyrogallol in Eisessig-Schwefelsäure (HARDY, *Soc.* 1929, 1005). — Zerfließliche Prismen mit $2C_3H_6O$ (aus Aceton). Färbt sich bei ca. 230° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 255°. Leicht löslich in heißem Aceton, schwer in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure und Eisessig Triphenylmethan (H., *Soc.* 1929, 1010). Bei der Einw. von Schwefelsäure bei 40° entsteht wenig Triphenylcarbinol.

OH; $(C_6H_5)_3C\cdot$; $\cdot OH$; OH

3.4.5-Trimethoxy-tetraphenylmethan $C_{28}H_{26}O_3 = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Triphenylcarbinol und Pyrogalloltrimethyläther in Eisessig-Schwefelsäure (HARDY, *Soc.* 1929, 1005). — Nadeln (aus Eisessig). F: 178°. — Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure und Eisessig Triphenylmethan (H., *Soc.* 1929, 1010). Beim Behandeln mit Schwefelsäure entsteht Triphenylcarbinol.

3. Trioxy-Verbindungen $C_{26}H_{22}O_3$.

1. *1-Oxy-1.1-diphenyl-2.2-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan, Diphenyl-[4.4'-dioxy-benzhydryl]-carbinol, α.α-Diphenyl-β.β-bis-[4-oxy-phenyl]-äthylalkohol* $C_{26}H_{22}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$.

Diphenyl-[4.4'-dimethoxy-benzhydryl]-carbinol, α.α-Diphenyl-β.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_{28}H_{26}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ω.ω-Bis-[4-methoxy-phenyl]-acetophenon und 3 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther (LÉVY, *Bl.* [4] 29, 898). — Krystalle (aus Methanol). F: 171—172°. Sehr leicht löslich in Benzol und Essigester, schwer in Methanol und Alkohol. — Liefert beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure α.α-Diphenyl-β.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen.

2. *2-Oxy-1.2-diphenyl-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan, Phenyl-[4.4'-dioxy-trityl]-carbinol, α.β-Diphenyl-β.β-bis-[4-oxy-phenyl]-äthylalkohol* $C_{26}H_{22}O_3 = (HO\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$.

Phenyl-[4.4'-dimethoxy-trityl]-carbinol, α.β-Diphenyl-β.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_{28}H_{26}O_3 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von 3 Mol Phenylmagnesiumbromid auf Phenyl-bis-[4-methoxy-phenyl]-acetaldehyd in Äther (LÉVY, *Bl.* [4] 29, 896). Aus Phenyl-[4.4'-dimethoxy-trityl]-keton durch Reduktion mit Äthylmagnesiumbromid (TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] 37, 436). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126° (L.), 126—127° (T., O.). Sehr leicht löslich in Benzol und Essigester, schwer

in Methanol und Petroläther (L.). — Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck entsteht Benzaldehyd (L.). Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 0° α.α-Diphenyl-β.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen; beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure oder bei der Vakuumdestillation in Gegenwart einer Spur Schwefelsäure erhält man geringe Mengen α.β-Diphenyl-α.β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen(?) (L.).

17. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_3$.

1. **2.6.9 (und 2.7.10)-Trioxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen** $C_{26}H_{20}O_3$, Formel I und II. Über ein Gemisch dieser beiden Verbindungen, das durch Erwärmen von 2.6 (und 2.7)-Diacetoxy-9.10-diphenyl-anthracen (S. 1044) mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad erhalten wurde, vgl. HINSBERG, *B.* **62**, 420.

I. HO, HO, C_6H_5, OH, CH, C_6H_5

II. HO, C_6H_5, CH, OH, HO, C_6H_5

2. **Bis-[4-oxy-phenyl]-[β.β-diphenyl-vinyl]-carbinol** $C_{27}H_{22}O_3$ = $(HO\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CH:C(C_6H_5)_2$.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-[β.β-diphenyl-vinyl]-carbinol, γ.γ-Diphenyl-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-allylalkohol $C_{29}H_{26}O_3$ = $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CH:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4.4′-Dimethoxy-benzophenon und β.β-Diphenyl-vinylmagnesiumbromid in Äther; wurde über das Perchlorat (s. u.) isoliert (ZIEGLER, OCHS, *B.* 55, 2273). — Amorph. — Spaltet leicht Wasser ab unter Bildung von α.α-Diphenyl-γ.γ-bis-[4-methoxy-phenyl]-allen. Beim Behandeln mit Salzsäure und Eisenchlorid entsteht ein Doppelsalz.

[γ.γ-Diphenyl-α.α-bis-(4-methoxy-phenyl)-allyl]-perchlorat $C_{29}H_{25}O_6Cl$ = $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(ClO_4)\cdot CH:C(C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. die S. 693 zitierte Literatur über Konstitution der ester- bzw. salzartigen Verbindungen des Triphenylcarbinols. — *B.* Aus α.α-Diphenyl-γ.γ-bis-[4-methoxy-phenyl]-allen oder γ.γ-Diphenyl-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-allylalkohol durch Einw. von Überchlorsäure (ZIEGLER, OCHS, *B.* 55, 2274). — Krystalle von grünem Metallglanz (aus Chloroform + Äther oder Chloroform + Benzol). F: 130—131°. Erweicht bei langem Erhitzen auf dem Wasserbad; verpufft bei schnellem Erhitzen. — Die Lösung in Pyridin gibt beim Eingießen in verd. Schwefelsäure α.α-Diphenyl-γ.γ-bis-[4-methoxy-phenyl]-allen (Z., *A.* **434**, 71; vgl. Z., O.). Gibt bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in Äther 1.1-Diphenyl-3.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-penten-(1) (Z.). Beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid entsteht γ.γ-Diphenyl-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-allyl, beim Behandeln mit Kalium-Natrium in Äther erhält man die Kaliumverbindung dieses Radikals (Z.).

18. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-33}O_3$.

γ.γ-Diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-[2.4-dioxy-phenyl]-allyl $C_{27}H_{21}O_3$ = $(C_6H_5)_2C:CH\cdot C<{}^{C_6H_4\cdot OH}_{C_6H_3(OH)_2}$.

γ.γ-Diphenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-[2.4-dimethoxy-phenyl]-allyl $C_{30}H_{27}O_3$ = $(C_6H_5)_2C:CH\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Das Mol.-Gew. ist in Benzol kryoskopisch bestimmt. — *B.* Aus [γ.γ-Diphenyl-α-(4-methoxy-phenyl)-α-(2.4-dimethoxy-phenyl)-allyl]-perchlorat bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther (ZIEGLER, *A.* **434**, 74). — Dunkel braungrüne Krystalle.

19. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_3$.

1. **Phenylacetylenyl-bis-[4-oxy-phenylacetylenyl]-carbinol** $C_{25}H_{16}O_3$ = $C_6H_5\cdot C:C\cdot C(OH)(C:C\cdot C_6H_4\cdot OH)_2$.

Phenylacetylenyl-bis-[4-methoxy-phenylacetylenyl]-carbinol $C_{27}H_{20}O_3$ = $C_6H_5\cdot C:C\cdot C(OH)(C:C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylpropiolsäurechlorid und 4-Methoxy-phenylacetylenmagnesiumbromid in Äther bei —20° (WELTZIEN, MICHEEL, HESS, *A.* **433**, 260). — Braunes, amorphes Pulver (aus Chloroform + Petroläther).

2. Trioxy-Verbindungen $C_{27}H_{20}O_3$.

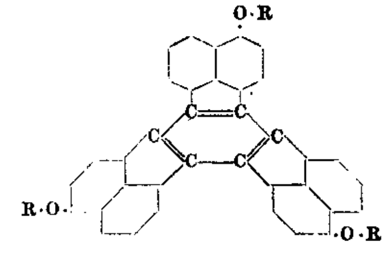
1. *α.α-Diphenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-allen* $C_{27}H_{20}O_3$ = $(C_6H_5)_2C:C:C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$.

α.α-Diphenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-γ-[2.4-dimethoxy-phenyl]-allen, 2.4.4′-Trimethoxy-tetraphenylallen $C_{30}H_{26}O_3$ = $(C_6H_5)_2C:C:C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von γ.γ-Diphenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-[2.4-dimethoxy-phenyl]-allylalkohol auf 140—150° (ZIEGLER, *A.* **434**, 74). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134—135°. Löslich in Schwefelsäure mit violettroter Farbe. — Beim Behandeln mit Überchlorsäure und Acetanhydrid in Äther entsteht [γ.γ-Diphenyl-α-(4-methoxy-phenyl)-α-(2.4-dimethoxy-phenyl)-allyl]-perchlorat.

2. *Phenyl-bis-[4-oxy-naphthyl-(1)]-carbinol, α-Naphthol-benzein* $C_{27}H_{20}O_3$ = $(HO \cdot C_{10}H_6)_2C(C_6H_5) \cdot OH$.

Anhydrid $C_{54}H_{38}O_5$ (H 1150) s. Syst. Nr. 762.

20. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-54}O_3$.



symm. Trioxy-dekacyclen $C_{36}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel (R = H).

symm. Tripropyloxy-dekacyclen $C_{45}H_{36}O_3$, s. nebenstehende Formel (R = $CH_2 \cdot C_2H_5$). *B.* Beim Erhitzen von „Trinaphthochinol-benzol" (Syst. Nr. 864) mit Zinkstaub und 3%iger Kalilauge in Gegenwart von Propylbromid (DZIEWOŃSKI, POCHWALSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1925**, 167, 177; *C.* **1926** I, 656). — Gelbes, amorphes Pulver (aus Chinolin + Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 350°.

symm. Triacetoxy-dekacyclen $C_{42}H_{24}O_6$, s. obenstehende Formel (R = $CO \cdot CH_3$). *B.* Beim Kochen von „Trinaphthochinol-benzol" (Syst. Nr. 864) mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (DZIEWOŃSKI, POCHWALSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1925**, 167, 177; *C.* **1926** I, 656). — Gelbes, amorphes Pulver (aus Chinolin + Alkohol). Zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur　　[GERISCH]

D. Tetraoxy-Verbindungen.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_4$.

1. Derivat eines Cyclohexantetrols $C_6H_{12}O_4$ = $C_6H_8(OH)_4$ mit unbekannter Hydroxylstellung.

Dichlor-cyclohexantetrol, Mesoinositdichlorhydrin $C_6H_{10}O_4Cl_2$ = $C_6H_6Cl_2(OH)_4$ (vgl. E I 568). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Mesoinosit mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin (MAJIMA, SIMANUKI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 546; *C.* **1927** I, 2415). — F: 186—187°.

2. 1-Methyl-1.3.3-tris-oxymethyl-cyclohexanol-(2) $C_{10}H_{20}O_4$ = $H_2C<\substack{C(CH_2 \cdot OH)_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 \text{———} CH_2}>C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol 1-Methyl-cyclohexanon-(2) und 5,5 Mol Formaldehyd in Wasser in Gegenwart von Calciumhydroxyd (MANNICH, BROSE, *B.* **56**, 843). — Prismen (aus Aceton). F: 100° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, löslich in Aceton.

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_4$.

1.2.5.6-Tetraoxy-4.7-methylen-oktahydroinden, Tetraoxy-tetrahydro-dicyclopentadien, Dicyclopentadiendiglykol $C_{10}H_{16}O_4$, s. neben-

HO·HC—CH—CH—CH₂—CH·OH
| CH₂ |
HO·HC—CH—CH———CH·OH

stehende Formel. Zur Konstitution vgl. ALDER, STEIN, *A.* **485** [1931], 234. — *B.* Beim Kochen von Dicyclopentadiendioxyd (Syst. Nr. 2672) mit Wasser und einigen Tropfen verd. Salzsäure (BERGEL, WIDMANN, *A.* **467**, 87). — Gelbliches, stark hygroskopisches Harz. — Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht ein harziges saures Produkt.

3. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_6H_6O_4$.

1. ***1.2.3.4-Tetraoxy-benzol, Apionol*** $C_6H_6O_4$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit OH in 1.2.3.4-Stellung)

1.2.3.4-Tetramethoxy-benzol, Apionoltetramethyläther $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_2(O\cdot CH_3)_4$ (H 1153). *B.* Entsteht anscheinend beim Erhitzen von 2.4-Dioxy-3.5-dimethoxy-benzoesäure auf 220° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Dimethylsulfat und Natronlauge (BOGERT, PLANT, *Am. Soc.* **37** [1915], 2732).

1.2.3.4-Tetraacetoxy-benzol, Apionoltetraacetat $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$ (H 1153). *B.* Beim Erhitzen von „Dioxy-dihydrochinon" (Syst. Nr. 798) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (TERRY, MILAS, *Am. Soc.* **48**, 2648). — Krystalle (aus Aceton). F: 139°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Benzol, etwas löslich in Äther. — Wird durch Alkalilauge langsam angegriffen.

2. ***1.2.3.5-Tetraoxy-benzol*** $C_6H_6O_4 = C_6H_2(OH)_4$.

1.3.5-Trioxy-2-methoxy-benzol, Iretol $C_7H_8O_4$, Formel I (H 1154). *B.* Beim Kochen von Tectorigenin (Syst. Nr. 2568) mit 50%iger Kalilauge (SHIBATA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 63; *C.* **1927** II, 839).

2.5-Dioxy-1.3-dimethoxy-benzol, 2.6-Dimethoxy-hydrochinon $C_8H_{10}O_4$, Formel II (H 1154; E I 570). *B.* Bei der Reduktion von 3.5-Dibrom-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4) mit schwefliger Säure in wäßr. Aceton (HUNTER, LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 1613). — F: 160° (CHAPMAN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 3028), 158° (H., L.). 100 cm³ absol. Äther lösen 0,4 g; leicht löslich in Aceton, in den einfachen Alkoholen und in Eisessig, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Nitrobenzol, Toluol, Chloroform und Petroläther (CH., P., R.).

(Formeln I–V: I. OH, O·CH₃, OH, HO; II. O·CH₃, OH, O·CH₃, HO; III. OH, O·CH₃, OH, CH₃·O; IV. OH, O·CH₃, O·CH₃, HO; V. O·CH₃, O·CH₃, O·CH₃, HO)

I. II. III. IV. V.

1.3-Dioxy-2.5-dimethoxy-benzol, 2.5-Dimethoxy-resorcin $C_8H_{10}O_4$, Formel III. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dimethoxy-1.3-dibenzyloxy-benzol mit Salzsäure (D: 1,16) und Eisessig auf 65—70° (BAKER, NODZU, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 78). — Prismen mit 2 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 61—62°, wasserfrei bei 86—88°. Das Hydrat läßt sich aus Benzol unverändert umkrystallisieren; die wasserfreie Substanz geht bei der Krystallisation aus Benzol teilweise in Krystalle vom Schmelzpunkt 182° über. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Färbt einen mit konz. Salzsäure befeuchteten Fichtenspan purpurrot. Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine blasse bläulichviolette Färbung.

Die Formel des 1.3-Dioxy-2.5-dimethoxy-benzols wurde von CHAPMAN, PERKIN, ROBINSON (*Soc.* **1927**, 3020) für den Iretolmonomethyläther $C_8H_{10}O_4$ von DE LAIRE, TIEMANN (*B.* **26**, 3037; H 1154) in Erwägung gezogen; BAKER, NODZU, ROBINSON (*Soc.* **1929**, 75) betrachten dagegen die Konstitution dieser Verbindung als ungeklärt.

1.5-Dioxy-2.3-dimethoxy-benzol, 4.5-Dimethoxy-resorcin $C_8H_{10}O_4$, Formel IV. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dinitro-veratrol mit Zinn und Salzsäure auf dem Dampfbad und Kochen des entstandenen Diamins mit Wasser in Gegenwart von Zinn(II)-chlorid in Kohlendioxyd-Atmosphäre (CHAPMAN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 3031). — Krystallwasserhaltige Prismen (aus Benzol oder Chloroform). Schmilzt wasserhaltig bei 76—77° (CH., P., R.). Gibt im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid (CH., P., R.) oder beim Erhitzen auf 100° (BAKER, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 156) das Wasser ab und schmilzt dann bei 115° bis 116° (CH., P., R.). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine rötlichbraune Färbung (CH., P., R.). Die Lösung in alkoh. Salzsäure färbt einen Fichtenspan violettrot (CH., P., R.).

5-Oxy-1.2.3-trimethoxy-benzol, Antiarol $C_9H_{12}O_4$, Formel V (H 1154). *B.* Neben 1.2.3.5-Tetramethoxy-benzol beim Schütteln von 2.5-Dioxy-1.3-dimethoxy-benzol mit Di-

methylsulfat und Natronlauge in Wasserstoffatmosphäre (CHAPMAN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 3029). Beim Erhitzen von Irigenintrimethyläther (Syst. Nr. 2569) mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge auf 180° (BAKER, *Soc.* **1928**, 1029). — Tafeln (aus Wasser + wenig Schwefeldioxyd). F: 146° (CH., P., R.), 147° (B.). — Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 4.5-Dimethoxy-2.6-diacetyl-resorcin und geringe Mengen eines Dioxydimethoxyacetophenons vom Schmelzpunkt 160—161° (Syst. Nr. 824) (CH., P., R.; vgl. a. WESSELY, KALLAB, *M.* **60** [1932], 29; MAUTHNER, *J. pr.* [2] **147** [1937], 290). — Natriumsalz. Nadeln (CH., P., R.).

1.2.3.5-Tetramethoxy-benzol $C_{10}H_{14}O_4$, Formel VI (H 1154; E I 570). *B.* Beim Behandeln von 1.3-Dioxy-2.5-dimethoxy-benzol (BAKER, NODZU, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 84), von 1.5-Dioxy-2.3-dimethoxy-benzol (B., N., R.) und von 2.5-Dioxy-1.3-dimethoxy-benzol (CHAPMAN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 3029) mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung. — F: 45—46° (B., N., R.). — Zur Reaktion mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff vgl. a. CH., P., R.; KURODA, *Soc.* **1930**, 767; HATTORI, *Acta phytoch.* **5**, 103, 110; *C.* **1931** I, 1760; WESSELY, KALLAB, *M.* **60** [1932], 28; BARGELLINI, ZORAS, *G.* **64** [1934], 194.

2.5-Dioxy-1.3-bis-[2.4.6-trichlor-phenoxy]-benzol, 2.6-Bis-[2.4.6-trichlor-phenoxy]-hydrochinon $C_{18}H_8O_4Cl_6$, Formel VII. *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Bis-[2.4.6-trichlor-phenoxy]-benzochinon-(1.4) mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in heißem Eisessig (HUNTER, MORSE, *Am. Soc.* **48**, 1623). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2.6-Bis-[2.4.6-trichlor-phenoxy]-benzochinon-(1.4) mit überschüssigem Anilin (H., M., *Am. Soc.* **48**, 1617). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 235°.

VI.: $O \cdot CH_3$; $\cdot O \cdot CH_3$; $\cdot O \cdot CH_3$; $CH_3 \cdot O \cdot$
VII.: $O \cdot C_6H_2Cl_3$; $\cdot OH$; $\cdot O \cdot C_6H_2Cl_3$; $HO \cdot$
VIII.: $O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; $\cdot OH$; $\cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; $HO \cdot$
IX.: $O \cdot CH_3$; $\cdot O \cdot CH_3$; $\cdot O \cdot CH_3$; $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot$

2.5-Dioxy-1.3-dibenzyloxy-benzol, 2.6-Dibenzyloxy-hydrochinon $C_{20}H_{18}O_4$, Formel VIII. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dibenzyloxy-benzochinon-(1.4) mit Zinkstaub und alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure (BAKER, NODZU, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 77). — Tafeln (aus Alkohol + verd. Schwefelsäure). F: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Benzol, Petroläther und kaltem Wasser. — Oxydiert sich in Gegenwart von Feuchtigkeit, besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalien sowie beim Behandeln mit Eisenchlorid wieder zum entsprechenden Chinon. — Gibt mit konzentrierter wäßriger Kalilauge eine grüne Färbung.

2.5-Dimethoxy-1.3-dibenzyloxy-benzol $C_{22}H_{22}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O)_2C_6H_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von 2.6-Dibenzyloxy-hydrochinon mit Dimethylsulfat und alkoholisch-wäßriger Natronlauge in Wasserstoffatmosphäre, zuletzt bei 45° (BAKER, NODZU, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 78). — Krystalle (aus Aceton). F: 82—83°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Alkohol und siedendem Petroläther.

1.2.3-Trimethoxy-5-acetoxy-benzol, 3.4.5-Trimethoxy-phenylacetat, Antiarol-acetat $C_{11}H_{14}O_5$, Formel IX. *B.* Beim Kochen von Antiarol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (CHAPMAN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 3029). — Prismen (aus Alkohol). F: 74°.

1.3-Bis-[2.4.6-trichlor-phenoxy]-2.5-diacetoxy-benzol $C_{22}H_{12}O_6Cl_6 = (C_6H_2Cl_3 \cdot O)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Bis-[2.4.6-trichlor-phenoxy]-hydrochinon mit Acetanhydrid (HUNTER, MORSE, *Am. Soc.* **48**, 1623). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 238°.

4.6-Dichlor-1.3-dimethoxy-2.5-diacetoxy-benzol $C_{12}H_{12}O_6Cl_2$, Formel X. *B.* Beim Erwärmen von 4.6-Dichlor-2.5-dioxy-1.3-dimethoxy-benzol (H **6**, 1155) mit Acetylchlorid (HUNTER, LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 1614). — Plättchen (aus verd. Alkohol). F: 75°.

4-Chlor-6-brom-2.5-dioxy-1.3-dimethoxy-benzol, 5-Chlor-3-brom-2.6-dimethoxy-hydrochinon $C_8H_8O_4ClBr$, Formel XI. *B.* Durch Reduktion von 5-Chlor-3-brom-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4) mit Schwefeldioxyd in wasserhaltigem Aceton (LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 2721). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146°.

X.: $O \cdot CH_3$; $Cl \cdot$; $\cdot O \cdot CO \cdot CH_3$; $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot$; $\cdot O \cdot CH_3$; Cl
XI.: $O \cdot CH_3$; $Br \cdot$; $\cdot OH$; $HO \cdot$; $\cdot O \cdot CH_3$; Cl
XII.: Br, $O \cdot CH_3$, HO, $O \cdot CH_3$; $Br \cdot$ —O— $\cdot Br$; Br, $O \cdot CH_3$, Br, OH
XIII.: $O \cdot CH_3$; $Br \cdot$; $\cdot O \cdot CO \cdot CH_3$; $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot$; $\cdot O \cdot CH_3$; Br

4-Chlor-6-brom-1.3-dimethoxy-2.5-diacetoxy-benzol $C_{12}H_{12}O_6ClBr = (CH_3 \cdot O)_2C_6ClBr(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 5-Chlor-3-brom-2.6-dimethoxy-hydrochinon mit überschüssigem Acetylchlorid (LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 2721). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 85—86°.

4.6.3'.4'.5'-Pentabrom-2.5-dioxy-3.2'.6'-trimethoxy-diphenyläther $C_{15}H_{11}O_6Br_5$, Formel XII auf S. 1119. *B.* Bei der Reduktion von 3.5-Dibrom-2-methoxy-6-[3.4.5-tribrom-2.6-dimethoxy-phenoxy]-benzochinon-(1.4) mit schwefliger Säure in wäßr. Aceton (HUNTER, LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 1613). — Öl. — Läßt sich leicht durch Chromsäure, Blei(IV)-oxyd oder Natriumnitrit + Essigsäure zum Chinon zurückoxydieren.

4.6-Dibrom-1.3-dimethoxy-2.5-diacetoxy-benzol $C_{12}H_{12}O_6Br_2$, Formel XIII auf S. 1119. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 100—101° (HUNTER, LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 1613).

4.6.3'.4'.5'-Pentabrom-3.2'.6'-trimethoxy-2.5-diacetoxy-diphenyläther $C_{19}H_{15}O_8Br_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6Br_3 \cdot O \cdot C_6Br_2(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4.6.3'.4'.5'-Pentabrom-2.5-dioxy-3.2'.6'-trimethoxy-diphenyläther mit Acetylchlorid und etwas konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HUNTER, LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 1614). — Plättchen (aus verd. Essigsäure). F: 150,5—151,5°.

2.5-Dioxy-1.3-dimercapto-benzol, 2.6-Dimercapto-hydrochinon $C_6H_6O_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von in Äther gelöstem 1.4-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid mit Zink und Salzsäure (LITVAY, RIESZ, LANDAU, *B.* **62**, 1868). — Hellgelbe Schuppen (aus Äther). Zersetzt sich bei 83—84°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilauge mit dunkelgrüner Farbe; die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Geht beim Umkrystallisieren aus Benzol + Benzin in ein dunkelgelbes Produkt über, das sich bei 195—196° zersetzt. Gibt beim Einleiten von Chlor in die Chloroform-Lösung bei 30° 2.6-Bis-chlormercapto-benzochinon-(1.4) (Syst. Nr. 798). Liefert beim Behandeln mit Pikrylchlorid in Alkohol 2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-bis-pikrylmercapto-diphenyldisulfid (s. u.). — $PbC_6H_4O_2S_2$. Gelblichgrüner Niederschlag.

SH, OH, HO, SH

2.5-Diacetoxy-1.3-dimercapto-benzol $C_{10}H_{10}O_4S_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2(SH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1.4-Diacetoxy-benzol-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid mit Zink und Salzsäure in Alkohol (LITVAY, RIESZ, LANDAU, *B.* **62**, 1870). — Hellgelbes Pulver (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 120°. Gibt mit alkoh. Bleiacetat-Lösung ein Bleisalz.

2.5-Diacetoxy-1.3-bis-äthylmercapto-benzol $C_{14}H_{18}O_4S_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2(S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Diacetoxy-1.3-dimercapto-benzol beim Schütteln mit Diäthylsulfat und Natronlauge (LITVAY, RIESZ, LANDAU, *B.* **62**, 1870). — F: ca. 175°.

2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-bis-pikrylmercapto-diphenyldisulfid, Pikrylmercaptohydrochinondisulfid $C_{24}H_{12}O_{16}N_6S_4 = [(O_2N)_3C_6H_2 \cdot S \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot S-]_2$. *B.* Aus 2.6-Dimercapto-hydrochinon und Pikrylchlorid in heißem Alkohol (LITVAY, RIESZ, LANDAU, *B.* **62**, 1869). — Bräunliche Blättchen (aus Benzol + Benzin). Zersetzt sich bei 162—165°. Leicht löslich in heißem Äther und Benzol, löslich in Eisessig.

2-Oxy-1.3.5-trimercapto-benzol, 2.4.6-Trimercapto-phenol. Oxytrithiophloroglucin $C_6H_6OS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenol-trisulfonsäure-(2.4.6)-trichlorid durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in Äther (POLLAK, RIESZ, *M.* **53/54**, 96). — Gelbbraun, halbflüssig. — Bildet ein bei 132° schmelzendes Tetrabenzoat. — Verhalten als Färbebeizmittel: P., R.

SH, OH, HS, SH

2.4.6-Tris-pikrylmercapto-phenol $C_{24}H_9O_{19}N_9S_3 = HO \cdot C_6H_2[S \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trimercapto-phenol und der berechneten Menge Pikrylchlorid in siedendem Alkohol (POLLAK, RIESZ, *M.* **53/54**, 97). — Rötliche Krystalle (aus Eisessig). Verpufft zwischen 150° und 160° ohne zu schmelzen.

3. ***1.2.4.5-Tetraoxy-benzol*** $C_6H_6O_4$, Formel I (H 1155; E I 570). Zur Bildung nach NIETZKI, SCHMIDT (*B.* **21** [1888], 2377) vgl. MUKERJI, *Soc.* **121**, 545. — Liefert beim Erhitzen mit Saccharin und Zinkchlorid auf 160° „1.2.4.5-Tetraoxy-benzol-sulfamphthalein" (Formel II) (DUTT, *Soc.* **121**, 2392).

I.: OH, OH, HO, OH

II.: OH, OH, O, HO, OH, C, HO, OH, C_6H_4, SO_2, NH

III.: OH, $O \cdot CH_3$, $CH_3 \cdot O$, OH

IV.: OH, $O \cdot C_6H_5$, $C_6H_5 \cdot O$, OH

1.4-Dioxy-2.5-dimethoxy-benzol, 2.5-Dimethoxy-hydrochinon $C_8H_{10}O_4$, Formel III (H 1156). *B.* Durch Reduktion von 2.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.4) mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung (SCHOLL, DAHLL, *B.* 57, 83). — Blätter. F: 167° (unkorr.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

1.4-Dioxy-2.5-diphenoxy-benzol, 2.5-Diphenoxy-hydrochinon $C_{18}H_{14}O_4$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 2.5-Diphenoxy-benzochinon-(1.4) oder von 3.6-Dibrom-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) mit Zinkstaub und Eisessig (KOHN, SUSSMANN, *M.* 48, 208). — Nadeln (aus Ligroin). F: 128°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure 2.5-Diphenoxy-benzochinon-(1.4) zurück.

1.4-Dimethoxy-2.5-diphenoxy-benzol $C_{20}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 2.5-Diphenoxy-hydrochinon mit Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge (KOHN, SUSSMANN, *M.* 48, 208). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 147°.

1.4-Diphenoxy-2.5-diacetoxy-benzol, 2.5-Diphenoxy-hydrochinon-diacetat $C_{22}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.5-Diphenoxy-benzochinon-(1.4) mit Essigsäureanhydrid und wenig Zinkstaub (KOHN, SUSSMANN, *M.* 48, 209). — Nadeln (aus Eisessig). F: 148°.

1.2.4.5-Tetraacetoxy-benzol $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$ (H 1156; E I 570). *B.* Man kocht das Natriumsalz des 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-benzochinons-(1.4) mit Zinkstaub, Acetanhydrid und etwas Eisessig (KOHN, SUSSMANN, *M.* 48, 209). — Blättchen (aus Eisessig). F: 226°.

4.5.4′.5′-Tetramethoxy-2.2′-diäthoxy-diphenyldisulfid $C_{20}H_{26}O_6S_2$, Formel V. *B.* Aus 1.2-Dimethoxy-4-äthoxy-benzol-sulfinsäure-(5) beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessig (FRIES, KOCH, STUKENBROCK, *A.* 468, 177). — Nadeln (aus Methanol). F: 84°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, Alkohol und Methanol. Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Aufbewahren oder Erwärmen erst grünlich, dann tiefblau. — Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Eisessig bildet sich nicht näher beschriebenes 4.5-Dimethoxy-2-äthoxy-thiophenol.

2.4-Dioxy-1.5-dimercapto-benzol, 4.6-Dimercapto-resorcin $C_6H_6O_2S_2$, Formel VI. *B.* Durch Reduktion von Resorcin-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit Zinkstaub und Schwefelsäure in Aceton, zuletzt auf dem Wasserbad (POLLAK, RIESS, *M.* 50, 259). — Öl. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther. Die Lösung in Äther + Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. — $PbC_6H_4O_2S_2$. Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser.

V. $[CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot C_2H_5)(O\cdot CH_3)\cdot S-]_2$ VI. (SH, OH, HS, OH) VII. (O_2N, O, O, NO_2, S, S, NO_2, NO_2)

2.4-Dimethoxy-1.5-bis-methylmercapto-benzol, 4.6-Dimercapto-resorcin-tetramethyläther $C_{10}H_{14}O_2S_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(S\cdot CH_3)_2$ (E I 571). *B.* Durch Schütteln von 4.6-Dimercapto-resorcin mit Dimethylsulfat in konz. Soda-Lösung (POLLAK, RIESS, *M.* 50, 259). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 83—86°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Essigester und Benzol.

4.6-Bis-pikrylmercapto-resorcin $C_{18}H_8O_{14}N_6S_2 = (HO)_2C_6H_2[S\cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. *B.* Aus 4.6-Dimercapto-resorcin und Pikrylchlorid in siedendem Alkohol (POLLAK, RIESS, *M.* 50, 260). — Gelbe Nadeln (aus Aceton oder Eisessig). Verpufft beim Erhitzen. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf 70—80° die Verbindung der Formel VII (Syst. Nr. 3008).

2.4-Diacetoxy-1.5-bis-acetylmercapto-benzol, 4.6-Dimercapto-resorcin-tetraacetat $C_{14}H_{14}O_6S_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(S\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Resorcin-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit Zinkstaub und Acetanhydrid + Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat (POLLAK, RIESS, *M.* 50, 261). — Krystalle (aus Benzin + Benzol). F: 136° bis 138°.

Tetracarbäthoxy-[4.6-dimercapto-resorcin] $C_{18}H_{22}O_{10}S_2 = (C_2H_5\cdot CO_2\cdot O)_2C_6H_2(S\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von 4.6-Dimercapto-resorcin mit der berechneten Menge Chlorameisensäureäthylester in Kalilauge (POLLAK, RIESS, *M.* 50, 260). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, unlöslich in Benzin.

4.6-Bis-carboxymethylmercapto-resorcin, 4.6-Dioxy-phenylen-(1.3)-bis-thioglykolsäure $C_{10}H_{10}O_6S_2 = (HO)_2C_6H_2(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4.6-Di-

mercapto-resorcin mit Chloressigsäure in Sodalösung (POLLAK, RIESS, *M.* **50**, 260). — Blaßrosa Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 174°. Löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung.

4. ***Derivat eines Tetraoxybenzols*** $C_6H_6O_4$ = $C_6H_2(OH)_4$ ***mit ungewisser Stellung der Hydroxylgruppen.***

„α-[Hydrochinon-bis-thiosulfonsäure]" $C_6H_6O_8S_4$ = $(HO)_2C_6H_2(S\cdot SO_3H)_2$ (H 1158). — $K_2C_6H_4O_8S_4$ + aq. Monokline Prismen (RZYMKOWSKI, *Z. El. Ch.* **31**, 374).

[AMMERLAHN]

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_7H_8O_4$.

1. ***2.3.4.6-Tetraoxy-toluol*** $C_7H_8O_4$ = $CH_3\cdot C_6H(OH)_4$.

3-Oxy-2.4.6-trimercapto-toluol, 2.4.6-Trimercapto-m-kresol $C_7H_8OS_3$, Formel VIII. *B.* Durch Reduktion von m-Kresol-trisulfonsäure-(2.4.6)-trichlorid mit Zink und Schwefelsäure in Aceton, zuletzt auf dem Wasserbad (POLLAK, RIESS, *M.* **50**, 256). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 35—36°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser sowie in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Flüchtig mit Wasserdampf.

Tetraacetat $C_{15}H_{16}O_5S_3$ = $CH_3\cdot C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)(S\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von m-Kresol-trisulfonsäure-(2.4.6)-trichlorid mit Zink und Natriumacetat in Acetanhydrid + Eisessig (POLLAK, RIESS, *M.* **50**, 256). — Blättchen (aus Benzin). F: 76°.

2. ***2.4.6-Trioxy-benzylalkohol, 2-Oxymethyl-phloroglucin*** $C_7H_8O_4$, Formel IX.

2.4.6-Trimethoxy-benzylalkohol, 2-Oxymethyl-phloroglucin-trimethyläther $C_{10}H_{14}O_4$ = $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Hydrierung von 2.4.6-Trimethoxy-benzaldehyd bei Gegenwart von Nickel-Kieselgur in Alkohol (FREUDENBERG, HARDER, *A.* **451**, 222). — Krystalle (aus Petroläther). F: 63°. — Wird durch heiße Lösungsmittel und durch Säuren verändert.

3. ***3.4.5-Trioxy-benzylalkohol, Gallusalkohol*** $C_7H_8O_4$, Formel X.

4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzylalkohol, Gallusalkohol-3.5-dimethyläther, Syringaalkohol $C_9H_{12}O_4$, Formel XI. *B.* Beim Aufbewahren einer Lösung von Pyrogallol-1.3-dimethyläther in verd. Natronlauge mit Formaldehyd-Lösung bei Zimmertemperatur (I. G. Farbenind., D.R.P. 453277; *C.* **1928** I, 2307; *Frdl.* **16**, 2832). — Krystallpulver (aus Essigester). F: 135—136°. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure ein farbloses amorphes Produkt.

VIII: CH_3; HS, SH, OH, SH
IX: $CH_2\cdot OH$; HO, OH, OH
X: $CH_2\cdot OH$; HO, OH, OH
XI: $CH_2\cdot OH$; $CH_3\cdot O$, $O\cdot CH_3$, OH
XII: $CH_2\cdot OH$; $C_2H_5\cdot O$, $O\cdot C_2H_5$, OH

VIII. IX. X. XI. XII.

4-Oxy-3.5-diäthoxy-benzylalkohol, Gallusalkohol-3.5-diäthyläther $C_{11}H_{16}O_4$, Formel XII. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (I. G. Farbenind., D.R.P. 453277; *C.* **1928** I, 2307; *Frdl.* **15**, 2832). — Nadeln (aus Essigester). F: 115°. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure ein amorphes, farbloses Produkt. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe. Gibt mit Eisen(III)-chlorid eine rote Färbung.

3.4.5-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzylalkohol, Tricarbomethoxy-gallusalkohol $C_{13}H_{14}O_{10}$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Hydrierung von 3.4.5-Tris-[carbomethoxy-oxy]-benzaldehyd bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig (ROSENMUND, BOEHM, *Ar.* **1926**, 453). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 67—68°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Essigester, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. Löst sich in verd. Alkalilaugen langsam unter Gelbfärbung. — Liefert bei der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Wasserstoffatmosphäre unter Kühlung einen gelben Sirup, der sich beim Aufbewahren in ein gerbstoffartiges Produkt umwandelt. — Das 4-Nitro-benzoat schmilzt bei 147—148°, das α-Naphthylurethan bei 131—132°.

3.4.5-Tris-[carbäthoxy-oxy]-benzylalkohol, Tricarbäthoxy-gallusalkohol $C_{16}H_{20}O_{10}$ = $(C_2H_5\cdot O_2C\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ROSENMUND, BOEHM, *Ar.* **1926**, 455). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 58—59°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Das α-Naphthylurethan schmilzt bei 87—88°.

3. Tetraoxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_4$.

1. ***3.4.5-Trioxy-1-[α-oxy-äthyl]-benzol, Methyl-[3.4.5-trioxy-phenyl]-carbinol, 3.4.5-Trioxy-α-phenäthylalkohol*** $C_8H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

HO·CH·CH₃ / HO· ·OH / OH

Chlormethyl-[3.4.5-trioxy-phenyl]-carbinol, 2-Chlor-1-oxy-1-[3.4.5-trioxy-phenyl]-äthan $C_8H_9O_4Cl = (HO)_3C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Chloracetal auf Pyrogallol in Gegenwart von Eisessig und konz. Salzsäure (HINSBERG, D.R.P. 364039; *C.* **1923** II, 913; *Frdl.* **14**, 1280). — Hochschmelzende Krystalle. Wird an der Luft leicht dunkel.

Trichlormethyl-[4-oxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-carbinol $C_{10}H_{11}O_4Cl_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Durch Kondensation von Pyrogallol-1.3-dimethyläther mit Chloralhydrat oder Chloral in Gegenwart von Kaliumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **110**, 128; PAULY, STRASSBERGER, *B.* **62**, 2279). — Blättchen (aus Wasser), Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 162° (P., STR.), 162—163° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in heißem Ligroin (M.).

2. ***2.5-Dioxy-1.3-bis-oxymethyl-benzol, 2.6-Bis-oxymethyl-hydrochinon*** $C_8H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel (R = H).

CH₂·OH / ·OH / R·O· ·CH₂·OH

2.6-Bis-oxymethyl-hydrochinon-4-methyläther, 4-Oxy-3.5-bis-oxymethyl-anisol $C_9H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Neben 2-Oxymethyl-hydrochinon-4-methyläther beim Behandeln von Hydrochinon-monomethyläther mit Formaldehyd-Lösung und Kalkmilch (HELFER, *Helv.* **7**, 955). — Blättchen. F: 127°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

4. Dioxy-Verbindungen $C_9H_{12}O_4$.

1. ***3.4-Dioxy-1-[α.β-dioxy-propyl]-benzol*** $C_9H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

5-Brom-4-oxy-3.1¹.1²-trimethoxy-1-propyl-benzol $C_{12}H_{17}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_3$ (H 1160).

H 1160, Z. 11 v. u. streiche „überschüssigem".

2. ***3.4-Dioxy-1-[β.γ-dioxy-propyl]-benzol*** $C_9H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

4-Oxy-3-methoxy-1-[β.γ-dioxy-propyl]-benzol, Eugenolglykol $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. Über Bildung von Acetaten des Eugenolglykols vgl. BÖESEKEN, ELSEN, *R.* **48**, 368.

5. 2.3.5.6-Tetraoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2.3.5.6-Tetraoxy-p-cymol $C_{10}H_{14}O_4$,

s. nebenstehende Formel (E I 572). Über Bildung bei der Hydrierung von 3.6-Dioxy-thymochinon in Gegenwart von Platinschwarz vgl. BARGELLINI, *G.* **53**, 243.

CH₃ / HO· ·OH / HO· ·OH / CH(CH₃)₂

2.3.5.6-Tetraacetoxy-p-cymol $C_{18}H_{22}O_8 = CH_3 \cdot C_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_4 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 572). *B.* Aus 3.6-Dioxy-thymochinon beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Zinkstaub (BARGELLINI, *G.* **53**, 244). Neben anderen Produkten beim Lösen von 3-Oxy-thymochinon oder von 6-Oxy-thymochinon in Acetanhydrid und Zufügen von konz. Schwefelsäure (B.). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 186—188°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

6. 2.3.5.6-Tetraoxy-1-n-undecyl-benzol, Dihydroembelin, Hydroembeliasäure $C_{17}H_{28}O_4$,

s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. ASANO, YAMAGUTI, *J. pharm. Soc. Japan* **60**, 34; *C.* **1940** I, 3119; vgl. a. HASAN, STEDMAN, *Soc.* **1931**, 2113. — *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Embelin (Syst. Nr. 798) mit Zinkstaub und Salzsäure (HEFFTER, FEUERSTEIN, *Ar.* **238** [1900], 22). — Prismen (aus Benzol). F: 116—117° (HE., F.). — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft wieder zu Embelin (HE., F.).

CH₂·[CH₂]₉·CH₃ / HO· ·OH / HO· ·OH

4. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$.

Tetraoxy-Verbindungen $C_9H_{10}O_4$.

1. ***2.3.4.5-Tetraoxy-1-propenyl-benzol, 1-[2.3.4.5-Tetraoxy-phenyl]-propen-(1)*** $C_9H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H(OH)_4$.

3-Oxy-2.5-dimethoxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol, Isoapiolol $C_{13}H_{18}O_4$, Formel I. *B.* Bei längerem Kochen von Petersilien-Isoapiol (Syst. Nr. 2718) mit Methylmagnesiumjodid in Benzol (KAFUKU, ITIKAWA, KATO, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, japan. Teil, S. 592, Referatenteil, S. 57; *C.* **1926** II, 2791). — Kp_7: 175°. D_4^{17}: 1,1428. n_D^{17}: 1,5506.

2.3.5-Trimethoxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol, Isoapiololmethyläther $C_{14}H_{20}O_4 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Isoapiolol mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (KAFUKU, ITIKAWA, KATO, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, japan. Teil, S. 593, Referatenteil, S. 58; *C.* **1926** II, 2791). — Kp_{22}: 180—182°. D_4^{18}: 1,0759. n_D^{18}: 1,5300.

2.5-Dimethoxy-4-äthoxy-3-acetoxy-1-propenyl-benzol, Isoapiololacetat $C_{15}H_{20}O_5 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_2(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Isoapiolol beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat (KAFUKU, ITIKAWA, KATO, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, japan. Teil, S. 593, Referatenteil, S. 57; *C.* **1926** II, 2791). — Schuppen (aus Alkohol). F: 73—74°.

2. ***3.4.5-Trioxy-1-[γ-oxy-propenyl]-benzol, 3.4.5-Trioxy-zimtalkohol*** $C_9H_{10}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot OH$.

4-Oxy-3.5-dimethoxy-zimtalkohol, Syringenin, Methoxyconiferylalkohol $C_{11}H_{14}O_4$, Formel II. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Bei der Einw. von Emulsin auf Syringin (H **31**, 222) (KOERNER, *G.* **18** [1888], 213; VINTILESCO, *Ar.* **245** [1907], 184; PAULY, STRASSBERGER, *B.* **62**, 2283). — Mikroskopische Tafeln. F: 105—107° (P., STR.). Unlöslich in Wasser (V.).

Polymeres Syringenin entsteht beim Erwärmen von Syringin mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure (KROMAYER, *J.* **1862**, 486; PAULY, STRASSBERGER, *B.* **62**, 2283). — Rosa, amorph. F: ca. 160° (P., STR.). Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol mit kirschroter Farbe (KR.).

3. ***2.3.4.5-Tetraoxy-1-allyl-benzol, 3-[2.3.4.5-Tetraoxy-phenyl]-propen-(1)*** $C_9H_{10}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H(OH)_4$.

4.5-Dioxy-2.3-dimethoxy-1-allyl-benzol $C_{11}H_{14}O_4$, Formel III. *B.* Entsteht neben Dillöl-Isoapiol aus Dillöl-Apiol (Syst. Nr. 2718) beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge oder beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 150—170° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29** [1896], 1802; DELÉPINE, LONGUET, *Bl.* [4] **39**, 1021). — Krystallinisch. Kp_{16}: 189—191° (C., S.); Kp_{17}: 190—194° (D., L.).

3-Oxy-2.5-dimethoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol, Apiolol $C_{13}H_{18}O_4$, Formel IV. *B.* Bei längerem Kochen von Petersilien-Apiol (Syst. Nr. 2718) mit Methylmagnesiumjodid in Benzol (KAFUKU, ITIKAWA, KATO, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, japan. Teil, S. 589, Referatenteil, S. 57; *C.* **1926** II, 2791). — Kp_9: 165—167,5°. D_4^{17}: 1,1067. n_D^{17}: 1,5264.

I. ($CH:CH\cdot CH_3$; $O\cdot CH_3$; OH; $CH_3\cdot O$; $O\cdot C_2H_5$)
II. ($CH:CH\cdot CH_2\cdot OH$; $CH_3\cdot O$; $O\cdot CH_3$; OH)
III. ($CH_2\cdot CH:CH_2$; $O\cdot CH_3$; HO; $O\cdot CH_3$; OH)
IV. ($CH_2\cdot CH:CH_2$; $O\cdot CH_3$; $CH_3\cdot O$; OH; $O\cdot C_2H_5$)

2.3.5-Trimethoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol, Apiololmethyläther $C_{14}H_{20}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Apiolol beim Behandeln mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (KAFUKU, ITIKAWA, KATO, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, japan. Teil, S. 590, Referatenteil, S. 57; *C.* **1926** II, 2791). — Kp_{11}: 168—170°. D_4^{20}: 1,0653. n_D^{20}: 1,5268.

2.5-Dimethoxy-4-äthoxy-3-acetoxy-1-allyl-benzol, Apiololacetat $C_{15}H_{20}O_5 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_2(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Apiolol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (KAFUKU, ITIKAWA, KATO, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, japan. Teil, S. 590, Referatenteil, S. 57; *C.* **1926** II, 2791). — F: 42—43°.

5. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_4$.

1. ***1.2.3.4-Tetraoxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_4$, Formel V.

1.4-Dioxy-2.3-bis-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin $C_{22}H_{14}O_6N_2S_2$, Formel VI. *B.* Bei der Reduktion von 1 Tl. 2.3-Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthochinon-(1.4) mit Zinn(II)-chlorid in Eisessig (FRIES, OCHWAT, *B.* **56**, 1301). — Nadeln (aus Xylol oder Eisessig). F: 233°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Eisessig und Xylol. — Liefert beim Lösen in konz. Schwefelsäure 2.3-Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthochinon-(1.4).

1.4-Diacetoxy-2.3-bis-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin $C_{26}H_{18}O_8N_2S_2$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_4(S\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Durch Behandlung von 1.4-Dioxy-2.3-bis-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FRIES, OCHWAT, *B.* **56**, 1301). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 217°.

V. VI. VII. VIII. IX.

2. ***1.2.5.8-Tetraoxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_4$, Formel VII[1]). *B.* Bei der Reduktion von 5.6-Dioxy-naphthochinon-(1.4) mit Zinn(II)-chlorid und verd. Salzsäure (DIMROTH, ROOS, *A.* **456**, 187). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich gegen 180°. — Färbt sich an der Luft grau. Liefert beim Behandeln mit Eisen(III)-chlorid in Wasser 5.6-Dioxy-naphthochinon-(1.4). Alkal. Lösungen werden an der Luft erst rot, dann schmutzigbraun.

1.2.5.8-Tetraacetoxy-naphthalin $C_{18}H_{16}O_8 = C_{10}H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Kochen von 1.2.5.8-Tetraoxy-naphthalin mit Acetanhydrid (DIMROTH, ROOS, *A.* **456**, 188). Aus 5.6-Dioxy-naphthochinon-(1.4) durch Reduktion mit Zinkstaub und Acetanhydrid (D., R.). — Prismen (aus Alkohol). F: 202°.

3. ***1.3.6.7-Tetraoxy-naphthalin*** $C_{10}H_8O_4$, Formel VIII.

7-Oxy-1.3.6-trimercapto-naphthalin, 3.6.8-Trimercapto-naphthol-(2) $C_{10}H_8OS_3$, Formel IX. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[3-oxy-5.7-dimercapto-naphthyl-(2)]-disulfid mit Zinkstaub und Salzsäure (BLUMENSTOCK-HALWARD, JUSA, *M.* **50**, 134). Durch Reduktion von 2-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8)-trichlorid mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Aceton, zuletzt auf dem Wasserbad (BL.-H., RIESS, *M.* **52**, 377). — Nicht rein erhalten. Gelblich. Löslich in Äther (BL.-H., R.). — Oxydiert sich in Gegenwart von Alkohol zu Disulfid bzw. Polysulfid (BL.-H., J.). — $Pb_3(C_{10}H_5OS_3)_2$. Orangefarben (BL.-H., J.; BL.-H., R.).

7-Oxy-1.3.6-tris-methylmercapto-naphthalin, 3.6.8-Tris-methylmercapto-naphthol-(2) $C_{13}H_{14}OS_3 = HO\cdot C_{10}H_4(S\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von 7-[Carbäthoxy-oxy]-1.3.6-tris-methylmercapto-naphthalin mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (BLUMENSTOCK-HALWARD, JUSA, *M.* **50**, 136). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140°. Löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, unlöslich in Benzin. — Gibt mit Eisen(III)-chlorid in sehr verdünnter alkoholischer Lösung eine rotbraune Färbung.

7-Oxy-1.3.6-tris-pikrylmercapto-naphthalin, 3.6.8-Tris-pikrylmercapto-naphthol-(2) $C_{28}H_{11}O_{19}N_9S_3 = HO\cdot C_{10}H_4[S\cdot C_6H_2(NO_2)_3]_3$. *B.* Durch Erwärmen von 7-Oxy-1.3.6-trimercapto-naphthalin mit Pikrylchlorid und Natriumacetat in Alkohol (BLUMENSTOCK-HALWARD, RIESS, *M.* **52**, 378). — Gelber Niederschlag (aus Aceton durch Petroläther gefällt). Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, unlöslich in Alkohol.

7-Acetoxy-1.3.6-tris-acetylmercapto-naphthalin $C_{18}H_{16}O_5S_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_4(S\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8)-trichlorid mit Zinkstaub, Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat in Eisessig (BLUMENSTOCK-HALWARD, RIESS, *M.* **52**, 378). — Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 134°.

7-[Carbäthoxy-oxy]-1.3.6-trimercapto-naphthalin $C_{13}H_{12}O_3S_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_4(SH)_3$. *B.* In mäßiger Ausbeute durch Eintragen von 2-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-

[1]) **Das H 1162 unter dieser Formel beschriebene Leukonaphthazarin ist die Dioxo-Form des 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalins, s. S. 1126.**

trisulfonsäure-(3.6.8)-trichlorid in eine siedende Suspension von Zinkstaub in Alkohol, Zufügen von konz. Salzsäure und nachfolgendes Erwärmen (BLUMENSTOCK-HALWARD, JUSA, *M.* **50**, 131). — Nicht rein erhalten. Amorph. Riecht charakteristisch. Zersetzt sich bei 80—86°. Ist nicht flüchtig mit Wasserdampf. Zersetzt sich größtenteils bei der Destillation unter vermindertem Druck. Die frisch dargestellte Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Oxydiert sich in alkoh. Lösung oder beim Behandeln mit Eisenchlorid zu einem unlöslichen Polysulfid, in alkal. Lösung zu Bis-[3-oxy-5.7-dimercapto-naphthyl-(2)]-disulfid. Beim Schütteln einer Lösung in 2n-Kalilauge mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester entsteht eine amorphe Verbindung $(C_{16}H_{14}O_5S_3)x$, die sich bei 115—120° zersetzt. Die Lösung in kalter 2n-Kalilauge gibt mit diazotiertem 4-Nitro-anilin einen dunkelroten Farbstoff. — $Pb_3(C_{13}H_9O_3S_3)_2$. Tief orangefarben.

7-[Carbäthoxy-oxy]-1.3.6-tris-methylmercapto-naphthalin $C_{16}H_{18}O_3S_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_4(S\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Behandeln einer konz. Lösung von 7-[Carbäthoxy-oxy]-1.3.6-trimercapto-naphthalin in Alkohol mit Dimethylsulfat und 2n-Soda-Lösung (BLUMENSTOCK-HALWARD, JUSA, *M.* **50**, 135). — Fast farbloses Öl. Erstarrt bei längerem Aufbewahren im Vakuum zu einer spröden Masse. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Eisessig, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und Benzin, ziemlich schwer in Alkohol. Löst sich leicht in warmer alkoholischer Alkalilauge mit tiefbrauner Farbe und grüner Fluorescenz.

Bis-[3-oxy-5.7-dimercapto-naphthyl-(2)]-disulfid $C_{20}H_{14}O_2S_6$, Formel X. *B.* Beim Kochen von 7-[Carbäthoxy-oxy]-1.3.6-trimercapto-naphthalin mit alkoh. Kalilauge (BLUMENSTOCK-HALWARD, JUSA, *M.* **50**, 134). — Graugrünlicher flockiger Niederschlag. Löst sich leicht in Alkohol und Alkalilauge mit brauner Farbe. — Gibt mit diazotiertem 4-Nitroanilin einen dunkelroten, unlöslichen Farbstoff. — $Pb_2C_{20}H_{10}O_2S_6$. Ockerfarben.

X. $[(HS)_2C_{10}H_4(OH)(S-)]_2$ XI. $[(CH_3\cdot S)_2C_{10}H_4(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)(S-)]_2$

Bis-[3-(carbäthoxy-oxy)-5.7-bis-methylmercapto-naphthyl-(2)]-disulfid $C_{30}H_{30}O_6S_6$, Formel XI. *B.* Entsteht neben 7-[Carbäthoxy-oxy]-1.3.6-tris-methylmercapto-naphthalin bei der Methylierung von teilweise oxydiertem 7-[Carbäthoxy-oxy]-1.3.6-trimercapto-naphthalin mit Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung (BLUMENSTOCK-HALWARD, JUSA, *M.* **50**, 136). — Schwach rosafarbenes Pulver. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Eisessig, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Benzin. — Liefert beim Kochen mit 2n-alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Versetzen mit diazotiertem 4-Nitro-anilin einen violettroten Farbstoff. [BAUMANN]

4. ***1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin bzw. 5.8-Dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4)*** $C_{10}H_8O_4$, Formel XII bzw. XIII, ***Leukonaphthazarin, Hydronaphthazarin*** (vgl. a. Nr. 5, S. 1127).

XII. $C_{10}H_4(OH)_4$ XIII. $(HO)_2C_6H_2(CO\cdot CH_2)_2$

a) Oxy-Form, 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin. Zur Konstitution vgl. ZAHN, OCHWAT, *A.* **462**, 73. — *B.* Durch Reduktion von Naphthazarin [5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4)] mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in Gegenwart von Äther bei Zimmertemperatur oder mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Essigsäure bei 10° (Z., O., *A.* **462**, 82, 83). Aus der Oxo-Form durch Auflösen in Piperidin und Behandeln mit Säuren (Z., O.). — Farblose Krystalle. F: 190° (unter Rotfärbung). Sehr leicht löslich in Eisessig, Äther und Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Die alkoh. Lösung fluoresciert violett. — Läßt sich nicht unverändert umkrystallisieren. Geht beim Kochen mit Alkohol und etwas Salzsäure oder beim Erwärmen mit verd. Essigsäure in die Oxo-Form über. Sowohl die feste Verbindung wie auch die Lösungen färben sich an der Luft rot. Liefert bei der Einw. von Bromwasser oder Eisenchlorid sofort Naphthazarin. Die braunrote Lösung in Natronlauge wird an der Luft rasch blau und scheidet das Natriumsalz des Naphthazarins ab.

b) Oxo-Form, 5.8-Dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4) (H 1162; E I 573). Zur Konstitution vgl. ZAHN, OCHWAT, *A.* **462**, 73. — *B.* Beim Erhitzen von Hydrochinon mit Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid allein oder in Gegenwart von Natriumchlorid auf ca. 220° (Z., O., *A.* **462**, 73, 83; I. G. Farbenind., D.R.P. 454762; *C.* **1928 I**, 2664; *Frdl.* **16**, 2914). Aus der Oxy-Form beim Kochen mit Alkohol und etwas Salzsäure unter Luftausschluß oder beim Erwärmen mit verd. Essigsäure (Z., O., *A.* **462**, 82, 83). Bei der Hydrolyse des Diacetats (S. 1127) mit wäßr. Alkali (Z., O., *A.* **462**, 84). — Gelbe Blättchen.

F: 153°. Löslich in Chloroform. — Geht beim Auflösen in Piperidin und nachfolgenden Ansäuern in die Oxy-Form über. Ist gegen Luft, in der Kälte auch gegen Bromwasser und gegen Eisenchlorid beständig. Die gelbe Lösung in Natronlauge oxydiert sich an der Luft. Beim Behandeln mit Dimethylsulfat in alkoh. Alkalilauge entsteht 1.4.5.8-Tetramethoxy-naphthalin. Gibt bei der Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure unter Kühlung 5.8-Diacetoxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4), beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 1.4.5.8-Tetraacetoxy-naphthalin. Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid + Natriumchlorid auf 220° entsteht 5.8.9.10-Tetraoxy-naphthacenchinon-(11.12)(?).

1.4.5.8-Tetramethoxy-naphthalin, Leukonaphthazarin-tetramethyläther $C_{14}H_{16}O_4 = C_{10}H_4(O\cdot CH_3)_4$ (H 1162). *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf 5.8-Dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4) in alkoholisch-alkalischer Lösung (ZAHN, OCHWAT, *A.* **462**, 83; vgl. PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1658). — F: 170° (Z., O.).

1.4-Dioxy-5.8-diacetoxy-naphthalin $C_{14}H_{12}O_6 = (HO)_2C_{10}H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (E I 573). *B.* Durch Reduktion von 5.8-Diacetoxy-naphthochinon-(1.4) mit $Na_2S_2O_4$ in 50%iger Essigsäure (ZAHN, OCHWAT, *A.* **462**, 84). — Zersetzt sich bei ca. 240°. Ist in Eisessig und Chlorbenzol schwerer löslich als 5.8-Diacetoxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4) (s. folgenden Artikel). — Wird durch verd. Natronlauge zu 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin verseift, das sich an der Luft sofort zu Naphthazarin oxydiert.

5.8-Diacetoxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4) $C_{14}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Behandeln von 5.8-Dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4) (S. 1126) mit Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure unter Kühlung (ZAHN, OCHWAT, *A.* **462**, 84). — Nadeln oder Prismen. Färbt sich bei 150° dunkel und zersetzt sich bei ca. 220°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und Chlorbenzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, beim Erwärmen in Rot übergehender Farbe. — Gibt bei der Hydrolyse mit wäßr. Alkali 5.8-Dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4).

1.4.5.8-Tetraacetoxy-naphthalin, Leukonaphthazarintetraacetat $C_{18}H_{16}O_8 = C_{10}H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$ (H 1162). *B.* Beim Kochen der beiden desmotropen Formen des Leukonaphthazarins oder der entsprechenden Diacetate mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZAHN, OCHWAT, *A.* **462**, 85). — F: 277—279°.

5. ***Tetraoxynaphthalin*** $C_{10}H_8O_4 = C_{10}H_4(OH)_4$ ***mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppen.*** Wird von WHEELER, ANDREWS (*Am. Soc.* **43**, 2584) als 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin angesehen; vgl. indessen DIMROTH, ROOS, *A.* **456**, 187 Anm.; ZAHN, OCHWAT, *A.* **462**, 83. — *B.* Durch Reduktion von Tribromjuglon mit Zinkstaub und Natronlauge (WH., A.). — Tafeln (aus Äther). F: 224° (WH., A.). — Liefert bei der Chlorierung in Chloroform 2.3-Dichlor-5.8-dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4)(?) (WH., CARSON, *Am. Soc.* **49**, 2828).

x-Dibrom-x-tetraoxy-naphthalin $C_{10}H_6O_4Br_2 = C_{10}H_2Br_2(OH)_4$. *B.* Bei der Reduktion von Dibrom-dioxynaphthochinon (aus Tribromjuglon) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in Äther (WHEELER, ANDREWS, *Am. Soc.* **43**, 2584). — Nadeln (aus Chloroform). F: 164—166° (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig.

x-Dibrom-x-tetraacetoxy-naphthalin $C_{18}H_{14}O_8Br_2 = C_{10}H_2Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Eisessig (WHEELER, ANDREWS, *Am. Soc.* **43**, 2584). — Nadeln (aus Eisessig). F: 149—150°. Schwer löslich in Äther, Alkohol und Chloroform.

2. 1.4.5.8-Tetraoxy-2-methyl-naphthalin bzw. 5.8-Dioxy-2-methyl-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4) (?) $C_{11}H_{10}O_4$, Formel I bzw. II. Vgl. darüber I. G. Farbenind., D.R.P. 454762; *C.* **1928** I, 2664; *Frdl.* **16**, 2914.

6. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_4$.

1. ***2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenyl, Diresorcin*** $C_{12}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel (H 1163; E I 573). F: 221° (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* **7**, 143). — Liefert bei der Oxydation mit Kalium-

persulfat in sodaalkalischer Lösung bei ca. 40° sowie bei der elektrolytischen Oxydation in sodaalkalischer Lösung an einer Platinanode eine Huminsäure (ELLER, *A.* **431**, 156). Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine blaue Färbung (F., D.).

4.4'-Dioxy-2.2'-dimethoxy-diphenyl (?), Diresorcindimethyläther $C_{14}H_{14}O_4$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C_6H_3(OH)(O\cdot CH_3)$. *B.* Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von Resorcinmonomethyläther in 2n-Schwefelsäure an einer Blei(IV)-oxyd-Anode (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* **7**, 142). — Zähflüssig. Kp_{12}: 205—210°. — Liefert beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure 2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenyl.

2.2'-Dimethoxy-4.4'-diacetoxy-diphenyl (?) $C_{18}H_{18}O_6$ = $(CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)$. Kp_{12}: 190° (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* **7**, 142).

3.5.3'.5'-Tetrabrom-2.4.2'.4'-tetraoxy-diphenyl $C_{12}H_6O_4Br_4$ = $(HO)_2C_6HBr_2\cdot C_6HBr_2(OH)_2$ (H 1163). *B.* Bei der Reduktion von 3.3.5.5.3'.3'.5'.5'-Oktabrom-2.4.2'.4'-tetraoxo-2.3.4.5.2'.3'.4'.5'-oktahydro-diphenyl (Syst. Nr. 718) mit Jodwasserstoff oder Zinn(II)-chlorid in verd. Alkohol (DAVIS, HILL, *Am. Soc.* **51**, 499). Bei der Reduktion von „Rhodobromresochinon" (Syst. Nr. 802) mit Schwefeldioxyd oder Jodwasserstoff in verd. Alkohol oder mit Bromwasserstoff in Benzol (D., H., *Am. Soc.* **51**, 496, 502). — Färbt sich bei 240° dunkel und schmilzt bei 277—278°.

Hexanitro-2.4.2'.4'-tetraoxy-diphenyl, Hexanitrodiresorcin $C_{12}H_4O_{16}N_6$ = $(HO)_2C_6(NO_2)_3\cdot C_6(NO_2)_3(OH)_2$. Reibungsempfindlichkeit des Bleisalzes: RATHSBURG, *Z. ang. Ch.* **41**, 1285; vgl. a. FRIEDERICH, E. P. 192830; *C.* **1923** IV, 267.

2. ***2.4.2'.5'-Tetraoxy-diphenyl***, Monoresorcylhydrochinon $C_{12}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der H 6, 1089 als [3-Oxy-phenyl]-[2.5-dioxy-phenyl]-äther beschriebenen Verbindung zu (PUMMERER, HUPPMANN, *B.* **60**, 1444). — *B.* Beim Erhitzen von Resorcin mit Chinon und anschließender Destillation im Vakuum bei 250° (P., H., *B.* **60**, 1446). — Nadeln (aus Benzol). F: 131°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, mäßig in Benzol und Ligroin, schwer in Schwefelkohlenstoff.

HO OH
·OH
HO

2.4.2'.5'-Tetraacetoxy-diphenyl $C_{20}H_{18}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.2'.5'-Tetraoxy-diphenyl und Acetanhydrid in Pyridin im siedenden Wasserbad (PUMMERER, HUPPMANN, *B.* **60**, 1446). — Nadeln (aus Ligroin). F: 120°. Leicht löslich in Essigester, Chloroform und Benzol, mäßig in Alkohol, Äther, Ligroin und siedendem Wasser.

3. ***2.4.3'.4'-Tetraoxy-diphenyl*** $C_{12}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt dem H 1166 beschriebenen Sappanin zu (SPÄTH, GIBIAN, *M.* **55** [1930], 344).

HO OH
HO· ·OH

4. ***3.4.3'.4'-Tetraoxy-diphenyl, Dibrenzcatechin*** $C_{12}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. Ist nicht identisch mit der H 6, 1164 als 2.3.2'.3'(oder 3.4.3'.4')-Tetraoxy-diphenyl beschriebenen Verbindung. — *B.* Beim Erhitzen von 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-diphenyl mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und etwas Phosphoniumjodid (SPÄTH, GIBIAN, *M.* **55** [1930], 348). — Krystalle (durch Sublimation im Hochvakuum). F: 229—230° [1]).

HO OH
HO· ·OH

4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-diphenyl (?), Biguajacol $C_{14}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von Guajacol in 2n-Schwefelsäure an einer Bleianode (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* **7**, 137). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. — Schmilzt beim Erwärmen mit Wasser zu einer dunkel gefärbten Masse zusammen. Liefert beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure 3.4.3'.4'-Tetraoxy-diphenyl(?). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne, mit Eisen(III)-chlorid eine orangerote Färbung.

3 (oder 4)-Oxy-4.3'.4' (oder 3.3'.4')-trimethoxy-diphenyl, Dibrenzcatechin-trimethyläther $C_{15}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(OH)(O\cdot CH_3)$. *B.* Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von Veratrol in 2n-Schwefelsäure an einer Bleianode (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* **7**, 141). — Wurde als Acetat (S. 1129) isoliert.

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-diphenyl, Diveratrol $C_{16}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (E I 573). *B.* Zur Bildung durch Erhitzen von 4-Jod-veratrol mit Kupferpulver (SEER, KARL, *M.* **34**, 647) vgl. SPÄTH, GIBIAN, *M.* **55** [1930], 348. Bei der Methylierung von Biguajacol mit Methyljodid und alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* **7**, 140). In sehr geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von Veratrol in 2n-Schwefelsäure an einer Bleianode (F., D.). — Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 133° (SP., G.), 130° (F., D.). Kp_{12}: 195° (F., D.).

[1]) FICHTER, DIETRICH (*Helv.* **7**, 139, 140) geben für das Entmethylierungsprodukt des Biguajacols wahrscheinlich infolge eines Druckfehlers F: 134° an.

Dibrenzcatechin-trimethyläther-acetat $C_{17}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von Dibrenzcatechin-trimethyläther mit Acetanhydrid + Natriumacetat (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* 7, 141). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 116°.

3.3'-Dimethoxy-4.4'-diacetoxy-diphenyl (?) $C_{18}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Biguajacol mit Acetanhydrid + Natriumacetat auf dem Wasserbad (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* 7, 139). — Blättchen (aus Alkohol). F: 198°.

3.4.3'.4'-Tetraacetoxy-diphenyl, Dibrenzcatechin-tetraacetat $C_{20}H_{18}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3.4.3'.4'-Tetraoxy-diphenyl mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* 7, 141). — Krystalle (aus Alkohol). F: 161°.

4. ***3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl, Diresorcin*** $C_{12}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$ (H 1164; E I 573). Über die Oxydation zu einer Huminsäure mit Kaliumpersulfat in Natriumcarbonat-Lösung vgl. ELLER, *A.* **431**, 158.

5. ***Tetraoxydiphenyl-Derivate mit ungewisser Stellung der Oxygruppen.***

x-Tetramethoxy-diphenyl, Diresorcintetramethyläther von Scholl, Seer $C_{16}H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ [1]. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Resorcindimethyläther in Nitrobenzol (SCHOLL, SEER, *B.* **55**, 334). — Braune Nadeln (aus verd. Methanol). F: 124°.

3.3' (oder 4.4') - Dinitro - 2.4.2'.4' (oder 3.5.3'.5') - tetraoxy - diphenyl $C_{12}H_8O_8N_2$, Formel I oder II. *B.* Bei der Einw. von Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester auf 2-Nitroresorcin in Natriumäthylat-Lösung (WEISS, KRATZ, *M.* **51**, 391). — Orangerot. Färbt sich bei 270° dunkel.

I. $HO \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) — C_6H_2(OH)(NO_2) \cdot OH$ (Substituenten: O_2N, OH, HO, NO_2)

II. $O_2N \cdot C_6H_2(OH)_2 — C_6H_2(OH)_2 \cdot NO_2$ (Substituenten: HO, HO, OH, OH)

III. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot OH$

2. 2.4.6.α-Tetraoxy-diphenylmethan, Phenyl-[2.4.6-trioxy-phenyl]-carbinol, 2.4.6-Trioxy-benzhydrol $C_{13}H_{12}O_4$, Formel III.

Phenyl-[2.4-dimethoxy-6-äthoxy-phenyl]-carbinol, 2.4-Dimethoxy-6-äthoxy-benzhydrol $C_{17}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2(O \cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Kochen von Cotoin-methyläther-äthyläther mit Zink in alkoh. Kalilauge (SPÄTH, WESSELY, *M.* **49**, 238). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 80—81°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Essigsäure 2-Methoxy-6-äthoxy-chinon.

Phenyl-[4-methoxy-2.6-diäthoxy-phenyl]-carbinol, 4-Methoxy-2.6-diäthoxy-benzhydrol $C_{18}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Cotoin-diäthyläther mit Zink in alkoh. Kalilauge (SPÄTH, WESSELY, *M.* **49**, 237). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 104—105°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Essigsäure 2.6-Diäthoxy-chinon.

3. Tetraoxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_4$.

1. ***2.2'.α.α'-Tetraoxy-dibenzyl, α.α'-Bis-[2-oxy-phenyl]-äthylenglykol, 2.2'-Dioxy-hydrobenzoin*** $C_{14}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Salicylaldehyd in verd. Natronlauge bei 16—18° an Anoden aus Zink, Kupfer, Blei oder Bleiamalgam (SHIMA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 412; *C.* **1928** II, 2331; vgl. LAW, *Soc.* **89** [1906], 1516, 1525). — Krystalle (aus Wasser). Erweicht bei 136°, schmilzt bei 142° (SH.). Löslich in Alkohol, Äther und warmem Wasser (SH.).

2. ***4.4'.α.α'-Tetraoxy-dibenzyl, α.α'-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol, 4.4'-Dioxy-hydrobenzoin*** $C_{14}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α.α'-Dioxy-4.4'-dimethoxy-dibenzyl, α.α'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol $C_{16}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$.

a) **Höherschmelzende Form, Hydroanisoin** (H 1169; E I 576). *B.* In guter Ausbeute bei der katalytischen Reduktion von Anisil in Essigester oder von Anisoin in Alkohol

[1]) Ist vermutlich 2.4.3'.5'-Tetramethoxy-diphenyl; vgl. 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-diphenyl (SPÄTH, GIBIAN, *M.* **55** [1930], 349) und 3.5.3'.5'-Tetramethoxy-diphenyl (E I **6**, 574).

bei 60° in Gegenwart von Platinoxyd (BUCK, JENKINS, *Am. Soc.* **51**, 2165). — F: 168—170° (B., J.), 170—171° (TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **33**, 1837). — Entgegen den Angaben von ROSSEL (*A.* **151** [1869], 37; H 1169) erhielten TIFFENEAU, ORECHOW beim Kochen mit verd. Schwefelsäure nicht Desoxyanisoin, sondern Bis-[4-methoxy-phenyl]-acetaldehyd.

b) Niedrigerschmelzende Form, Isohydroanisoin (H 1169). *B.* Bei der Reduktion von Anisaldehyd mit Chrom(II)-chlorid in Alkohol (CONANT, CUTTER, *Am. Soc.* **48**, 1027). — Krystalle (aus Äther). F: 101° (C., C.), 125—126° (TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **33**, 1837). — Entgegen den Angaben von ROSSEL (*A.* **151** [1869], 41) entsteht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure nicht Desoxyanisoin, sondern Bis-[4-methoxy-phenyl]-acetaldehyd (T., O.).

3. ***2.4.2'.4'-Tetraoxy-α-methyl-diphenylmethan, 1.1-Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-äthan, 4.4'-Äthyliden-diresorcin*** $C_{14}H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Resorcin in Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Quecksilber(II)-oxyd (WENZKE, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **46**, 179). — Viscose, halbfeste Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — Geht beim Aufbewahren in wäßr. Lösung in 3.6-Dioxy-9-methyl-xanthen über.

4. ***1.1-Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthan, 4.4'-Äthyliden-dibrenzcatechin*** $C_{14}H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$.

2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-äthan $C_{16}H_{15}O_4Cl_3 = CCl_3\cdot CH[C_6H_3(O\cdot CH_3)(OH)]_2$. *B.* Durch Kondensation von Guajacol mit Chloralhydrat oder mit Trichlormethyl-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-carbinol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig unter Kühlung (PAULY, SCHANZ, *B.* **56**, 983). — Nadeln mit $1\,CCl_4$ (aus Tetrachlorkohlenstoff) oder mit $1\,CHCl_3$ (aus Chloroform). Die aus Tetrachlorkohlenstoff krystallisierte Verbindung schmilzt bei 98°; die von Krystallösungsmittel befreite Substanz besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, löslich in Benzol und Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig wenig 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-stilben (S. 1131).

5. ***3.5.3'.5'-Tetraoxy-x-äthyl-diphenyl, Äthyldiresorcin*** $C_{14}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H_2(C_2H_5)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.5.3'.5'-Tetraacetoxy-x-äthyl-diphenyl, Äthyldiresorcin-tetraacetat $C_{22}H_{22}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(C_2H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 1173).

H 1173, Z. 11 v. o. nach „(s. o.)" füge hinzu „mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Erhitzen des Reaktionsprodukts".

6. ***2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl, 2.5.2'.5'-Tetraoxy-ditolyl-(3.3')*** $C_{14}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$ (H 1173). Wird von FICHTER, RIS (*Helv.* **7**, 812, 813) als 2.5.2'.5'-Tetraoxy-4.4'-dimethyl-diphenyl angesehen.

2.5(?)-Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$ (H 1173). Wird von FICHTER, RIS (*Helv.* **7**, 812, 813) als 2.2'-Dioxy-5.5'-dimethoxy-4.4'-dimethyl-diphenyl angesehen.

Tetramethyläther $C_{18}H_{22}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)_2$ (H 1173). Wird von FICHTER, RIS (*Helv.* **7**, 812, 813) als 2.5-2'.5'-Tetramethoxy-4.4'-dimethyl-diphenyl (S. 1131) angesehen.

7. ***4.5.4'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl, 4.5.4'.5'-Tetraoxy-ditolyl-(3.3')*** $C_{14}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Dioxy-5.5'-dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) auf 150° (MAJIMA, TAKAYAMA, *B.* **53**, 1914). — Krystalle (aus Essigester). F: 230—231° (Zers.). Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Gibt in alkoh. Lösung mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung einen schwarzen Niederschlag, mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung erst eine blaue, dann eine violettschwarze Färbung.

CH₃ CH₃
HO· ⟨ ⟩—⟨ ⟩ ·OH
HO OH

4.4'-Dioxy-5.5'-dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{16}H_{18}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 5.5'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenochinon-(4.4') mit Zinkstaub in Eisessig (MAJIMA, TAKAYAMA, *B.* **53**, 1913). — Krystalle (aus Eisessig). F: 188,5—189,5°. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Äther. — Liefert beim Behandeln mit Eisen(III)-chlorid in alkoh. Lösung 5.5'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenochinon-(4.4') zurück.

4.5.4'.5'-Tetramethoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{18}H_{22}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Dioxy-5.5'-dimethoxy-3.3'-dimethyl-di-

phenyl mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 120° (MAJIMA, TAKAYAMA, *B.* **53**, 1914). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 102—103°.

4.5.4'.5'-Tetraacetoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{22}H_{22}O_8$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Eisen(III)-chlorid auf 2.3-Dioxy-toluol in Wasser unter Kühlung, Reduktion des Reaktionsprodukts (vgl. den Artikel 2.3-Dioxy-toluol, S. 858) mit Zinkstaub in Eisessig und folgendes Kochen mit Acetanhydrid (MAJIMA, TAKAYAMA, *B.* **53**, 1915). Beim Kochen von 4.5.4'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl mit Acetanhydrid (M., T., *B.* **53**, 1914). — Nadeln. F: 193,5—194,5°.

8. ***2.5.2'.5'-Tetraoxy-4.4'-dimethyl-diphenyl, 2.5.2'.5'-Tetraoxy-ditolyl-(4.4')*** $C_{14}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt nach FICHTER, RIS (*Helv.* 7, 812) wahrscheinlich der H 1173 als 2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl beschriebenen Verbindung zu.

2.2'-Dioxy-5.5'-dimethoxy-4.4'-dimethyl-diphenyl $C_{16}H_{18}O_4$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Diese Konstitution kommt nach FICHTER, RIS (*Helv.* 7, 813) wahrscheinlich der H 1173 als 2.5(?)-Dimethyläther des 2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyls beschriebenen Verbindung zu. — F: 173° (F., R.).

2.5.2'.5'-Tetramethoxy-4.4'-dimethyl-diphenyl, 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-ditolyl-(4.4') $C_{18}H_{22}O_4$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)_2$. Diese Konstitution kommt nach FICHTER, RIS (*Helv.* 7, 812, 813) wahrscheinlich der H 1173 als Tetramethyläther des 2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyls beschriebenen Verbindung zu. — *B.* Neben 5.5'-Dimethoxy-4.4'-dimethyl-diphenochinon-(2.2') (?) bei der elektrolytischen Oxydation von Toluhydrochinondimethyläther in Essigsäure + wenig Schwefelsäure an einer Platinanode (F., R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°.

6. **5.6.5'.6'-Tetraoxy-3.3'-dipropyl-diphenyl** $C_{18}H_{22}O_4$, s. nebenstehende Formel (R = H).

6.6'-Dioxy-5.5'-dimethoxy-3.3'-dipropyl-diphenyl (?) $C_{20}H_{26}O_4$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3)(?). *B.* In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von in Natriumdicarbonat-Lösung suspendiertem 4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol an einer Bleidioxyd-Anode (FICHTER, CHRISTEN, *Helv.* **8**, 335). — Blättchen (aus Alkohol). F: 152°. Löst sich etwas in warmer verdünnter Kalilauge. Gibt mit sehr verdünnter alkoholischer Eisenchlorid-Lösung eine blaue Färbung.

7. **1.10-Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-decan** $C_{22}H_{30}O_4$, s. nebenstehende Formel. Struktur von auf Wasser ausgebreiteten dünnen Schichten: ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **119**, 639; *C.* **1928** II, 1647.

1.10-Bis-[2.4-diacetoxy-phenyl]-decan $C_{30}H_{38}O_8$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot [CH_2]_{10}\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Struktur von auf Wasser ausgebreiteten dünnen Schichten: ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **119**, 639; *C.* **1928** II, 1647.

8. **4.5.4'.5'-Tetraoxy-3.3'-di-n-pentadecyl-diphenyl** $C_{42}H_{70}O_4$, s. nebenstehende Formel (R = H).

4.4'-Dioxy-5.5'-dimethoxy-3.3'-di-n-pentadecyl-diphenyl (?) $C_{44}H_{74}O_4$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3)(?). *B.* Bei der Einw. von Eisen(III)-chlorid auf 2-Oxy-3-methoxy-1-n-pentadecyl-benzol in verd. Alkohol unter Kühlung und Reduktion des entstandenen Produkts (rotbraune Krystalle, F: 120—122°) mit Zinkstaub und Eisessig (MAJIMA, TAKAYAMA, *B.* **53**, 1915). — Nicht rein erhalten. F: 80—81,5°.

7. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_4$.

1. ***α.β-Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylen, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-stilben*** $C_{14}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

α.β-Bis-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-äthylen, 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-stilben, α.β-Diguajacyl-äthylen $C_{16}H_{16}O_4$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot$

$CH:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge beim Behandeln von 2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-äthan mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig (PAULY, SCHANZ, *B.* **56**, 984). — Nadeln (aus Eisessig). F: 200°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Fluoresciert in Substanz und in Lösung violett. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft rosa; nach einiger Zeit wird Vanillingeruch wahrnehmbar. Läßt sich durch Acetylierung, Ozonisierung in Chloroform, Verkochen des Ozonids und Verseifen in Vanillin überführen.

2. ***α-[3.4-Dioxy-phenyl]-β-[3.5-dioxy-phenyl]-äthylen, 3.4.3'.5'-Tetraoxy-stilben*** $C_{14}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

α-[3-Oxy-4-methoxy-phenyl]-β-[3.5-dioxy-phenyl]-äthylen, 3.3'.5'-Trioxy-4-methoxy-stilben, Rhapontigenin, Pontigenin $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. KAWAMURA, *J. pharm. Soc. Japan* **58**, 83; *C.* **1939** I, 130; TAKAOKA, *Pr. Akad. Tokyo* **16**, 408; *C.* **1941** I, 2117. — *V.* und *B.* Findet sich in Form des Glucosids Rhaponticin (Syst. Nr. 4753 E) in den Wurzeln verschiedener Rheum-Arten (Literatur s. bei Rhaponticin); entsteht neben d-Glucose beim Erhitzen von Rhaponticin mit 5%iger Schwefelsäure (GILSON, *Bl. Acad. Médecine Belgique* [4] **17** [1903], 161, 168; HESSE, *J. pr.* [2] **77** [1908], 332) oder wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (HOLMSTRÖM, *Schweiz. Apoth.-Ztg.* **59**, 173; *C.* **1921** III, 43). — Farblose Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Methanol) (HE.). Wahrscheinlich triklin (STÖBER, *Bl. Acad. Médecine Belgique* [4] **17**, 164). F: 190—191° (HE., *J. pr.* [2] **77**, 336). Kaum löslich in Wasser, leicht in Methanol, Alkohol, Aceton, Äther und Essigester, unlöslich in Benzol und Petroläther; die mit Alkalien, wäßr. Ammoniak und Soda erhaltenen Lösungen bräunen sich an der Luft (G.; HE.). Wird durch konz. Schwefelsäure erst rot gefärbt, dann mit orangegelber, später roter Farbe gelöst (HE.). Die Lösung in Methanol wird durch Eisenchlorid grün, durch Chlorkalklösung orangegelb gefärbt (G.). — Entwickelt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure 1 Mol Methyljodid (TSCHIRCH, CRISTOFOLETTI, *Ar.* **243** [1905], 448; HESSE). Beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht das Tribenzoylderivat (HOLMSTRÖM, *Schweiz. Apoth.-Ztg.* **59**, 184; *C.* **1921** III, 43).

Isorhapontigenin $C_{15}H_{14}O_4 = C_{14}H_{11}O_3(O \cdot CH_3)$. Über die Beziehungen zu Rhapontigenin ist nichts bekannt. — *V.* Im Wurzelstock von Rheum rhaponticum L. (HESSE, *J. pr.* [2] **77** [1908], 338). — Isolierung aus dem äther. Auszug der Rhabarberwurzel: HE., *J. pr.* [2] **77**, 324, 338. — Krystalle (aus Eisessig). F: 192°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Petroläther, kaum löslich in Natronlauge, unlöslich in Kalium- oder Natriumcarbonat-Lösung. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. — Entwickelt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure 1 Mol Methyljodid.

Anhydrorhapontigenin(?) $C_{15}H_{12}O_3$. *B.* Wurde einmal beim Erhitzen von Rhaponticin mit Essigsäureanhydrid auf 80—90° erhalten (HESSE, *J. pr.* [2] **77** [1908], 337). — Blättchen (aus Eisessig). F: 203°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther.

α-[4-Methoxy-3-acetoxy-phenyl]-β-[3.5-diacetoxy-phenyl]-äthylen, 4-Methoxy-3.3'.5'-triacetoxy-stilben, Rhapontigenintriacetat $C_{21}H_{20}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Rhapontigenin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 80—90° (HESSE, *J. pr.* [2] **77**, 335). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Methanol). F: 110—112° (TSCHIRCH, CRISTOFOLETTI, *Ar.* **243**, 449), 112° (HE.; HOLMSTRÖM, *Schweiz. Apoth.-Ztg.* **59**, 184; *C.* **1921** III, 43). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester, schwer in Methanol, unlöslich in Alkohol und Petroläther (Ho.).

3. ***2.3.6.7-Tetraoxy-9.10-dihydro-anthracen*** $C_{14}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-dihydro-anthracen $C_{18}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}C_6H_2(O \cdot CH_3)_2$ (E I 577). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von d-Laudanosin mit Braunstein und Schwefelsäure (PYMAN, *Soc.* **95** [1909], 1269; BHAGWAT, MOORE, PY., *Soc.* **1931**, 443) oder von dl-Laudanosin mit Quecksilber(II)-acetat (GADAMER, *Ar.* **253** [1915], 283; vgl. BH., M., PY.).

2. 5.6-Dioxy-2-methyl-1-äthyl-3-[3.4-dioxy-phenyl]-hydrinden $C_{18}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. (R und R' = H).

5-Oxy-6-methoxy-2-methyl-1-äthyl-3-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-hydrinden $C_{20}H_{24}O_4$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$, $R' = H$). Diese Konstitution wird von A. MÜLLER, HORVÁTH (*B.* **76** [1943], 856, 857) dem Diisoeugenol (S. 917) zugeschrieben.

5.6-Dimethoxy-2-methyl-1-äthyl-3-[3.4-dimethoxyphenyl]-hydrinden $C_{22}H_{28}O_4$, s. obenstehende Formel (R und R' = CH_3). Bis-isoeugenol-methyläther, Diisoeugenol-dimethyläther, dem wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, s. S. 918.

6-Methoxy-5-äthoxy-2-methyl-1-äthyl-3-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-hydrinden $C_{24}H_{32}O_4$, s. obenstehende Formel (R = CH_3, R' = C_2H_5). Bis-isoeugenol-äthyläther, Diisoeugenol-diäthyläther, dem wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, s. S. 919.

Hexachlor-diisoeugenol $C_{20}H_{18}O_4Cl_6$ s. S. 917.

3. Tetraoxy-Verbindung $C_{24}H_{32}O_4 = C_{24}H_{28}(OH)_4$ **aus Acenaphthenchinon.** *B.* Bei der Hydrierung von in 0,5 n-Natronlauge oder in verd. Ammoniak suspendiertem Acenaphthenchinon in Gegenwart von kolloidem Platin bei 50° und 3 Atm. Überdruck (SKITA, *B.* **60**, 2525; D.R.P. 461232; *Frdl.* **16**, 657). — Krystalle (aus Eisessig). F: 207° bis 208°. Gibt mit der Tetraoxy-Verbindung $C_{24}H_{28}O_4$ (S. 1140) Schmelzpunktsdepression. Schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Wasser und Äther. — Läßt sich nicht zu einem Keton oxydieren.

Tetraacetat $C_{32}H_{40}O_8 = C_{24}H_{28}(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 138° (SKITA, *B.* **60**, 2525).

8. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_4$.

1. ***1.2.3.9-Tetraoxy-anthracen, 1.2.3-Trioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1.2.3-Trioxy-anthron-(9), Syst. Nr. 803.

1.2.3.9-Tetraacetoxy-anthracen, [1.2.3-Triacetoxy-anthranyl-(9)]-acetat $C_{22}H_{18}O_8 = C_{14}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. Diese Konstitution kommt der H 1176 als 1.2.3.9(oder 1.2.3.10)-Tetraacetoxy-anthracen beschriebenen Verbindung zu (CROSS, PERKIN, *Soc.* **1927**, 1300; **1930**, 293, 295). — *B.* Durch Acetylierung von 1.2.3-Trioxy-anthron-(9) (LIEBERMANN, *B.* **21** [1888], 444; BRÉARE, P., *Soc.* **123**, 2607). — Nadeln (aus Alkohol und Essigsäure). F: 200—202° (BR., P.), 202—203° (GOODALL, P., *Soc.* **125**, 473).

2. ***1.2.6.9-Tetraoxy-anthracen, 1.2.6-Trioxy-anthranol-(9), Flavopurpurinanthranol*** $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1.2.6-Trioxy-anthron-(9), Syst. Nr. 803.

1.2.6.9-Tetraacetoxy-anthracen, [1.2.6-Triacetoxy-anthranyl-(9)]-acetat $C_{22}H_{18}O_8 = C_{14}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. Diese Konstitution kommt der H 1176; E I 579 als 1.2.6.10-Tetraacetoxy-anthracen beschriebenen Verbindung zu (CROSS, PERKIN, *Soc.* **1927**, 1300; **1930**, 293, 296). — *B.* Aus 1-Oxy-2.6-diacetoxy-anthron-(9) und Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin (CR., P., *Soc.* **1927**, 1304). — Gelbliche Tafeln (aus Methanol). F: 181—182°. Schwer löslich in Methanol; die Lösung zeigt blaue Fluorescenz. — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 1.2.6-Triacetoxy-anthrachinon.

3. ***1.2.7.10-Tetraoxy-anthracen, 3.4.6-Trioxy-anthranol-(9), Anthrapurpurinanthranol*** $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3.4.6-Trioxy-anthron-(9), Syst. Nr. 803.

1.2.7.10-Tetramethoxy-anthracen $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_6(O\cdot CH_3)_4$. Neben geringeren Mengen 3.4.6-Trimethoxy-anthron-(9) durch Einw. von Dimethylsulfat auf 3.4.6-Trioxy-anthron-(9) in siedender wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (MACMASTER, PERKIN, *Soc.* **1927**, 1308). — Blaßgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 107°. Gibt grün fluorescierende Lösungen. Die Lösung in Schwefelsäure ist braun und wird auf Zusatz von Spuren Salpetersäure purpurrot. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in siedender wäßriger Essigsäure 1.2.7-Trimethoxy-anthrachinon.

1.2.7-Trimethoxy-10-acetoxy-anthracen, [3.4.6-Trimethoxy-anthranyl-(9)]-acetat $C_{19}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_{14}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B:* Durch Einw. von Acetanhydrid auf 3.4.6-Trimethoxy-anthron-(9) in Gegenwart von Pyridin (MACMASTER, PERKIN, *Soc.* **1927**, 1309). — Nadeln. F: 127°.

2.7-Dimethoxy-1.10-diacetoxy-anthracen(?) $C_{20}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_{14}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1-Oxy-2.7-dimethoxy-anthrachinon mit Zinn(II)-chlorid in 30%iger Salzsäure und Behandeln des entstandenen, nicht näher beschriebenen 4-Oxy-3.6-dimeth-

oxy-anthrons-(9)(?) mit Acetanhydrid und Pyridin (MILLER, PERKIN, *Soc.* **127**, 2687, 2691). — Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 178°.

1.2.7.10 - Tetraacetoxy - anthracen, [3.4.6 - Triacetoxy - anthranyl - (9)] - acetat $C_{22}H_{18}O_8 = C_{14}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$ (H 1176; E I 579). F: 199—200° (GOODALL, PERKIN, *Soc.* **125**, 473). — Liefert beim Aufbewahren in Eisessig am Sonnenlicht 1.2.7.10.1'.2'.7'.10'-Okta-acetoxy-dianthranyl-(9.9') (HARDACRE, P., *Soc.* **1929**, 191). Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig erhält man 1.2.7-Triacetoxy-anthrachinon (G., P.). Beim Erwärmen mit Eisen(III)-chlorid in Eisessig auf 100° entstehen 1.2.7.1'.2'.7'-Hexaacetoxy-dihydrodianthron und andere Produkte (H., P.).

4. ***1.4.9.10-Tetraoxy-anthracen, 1.4-Dioxy-anthrahydrochinon, Dihydrochinizarin*** $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1.4.10-Trioxy-anthron-(9), Syst. Nr. 803.

OH OH
OH OH

1.4 - Dimethoxy - 9.10 - diacetoxy - anthracen $C_{20}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_{14}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.4-Dimethoxy-2.3-dihydro-anthrachinon und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (ZAHN, OCHWAT, *A.* **462**, 96). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 225°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Die Krystalle und die Lösungen fluorescieren grün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun.

1.4 - Diäthoxy - 9.10 - diacetoxy - anthracen $C_{22}H_{22}O_6 = (C_2H_5\cdot O)_2C_{14}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ZAHN, OCHWAT, *A.* **462**, 97). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 203—205°. Fluoresciert grün.

1.4.9.10-Tetraacetoxy-anthracen $C_{22}H_{18}O_8 = C_{14}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von Dihydrochinizarin oder 1.4-Diacetoxy-2.3-dihydro-anthrachinon mit Acetylchlorid in Pyridin (ZAHN, OCHWAT, *A.* **462**, 89). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig oder Chlorbenzol). F: 240—242° (Z. O.); an einem ebenfalls durch Acetylierung von Dihydrochinizarin dargestellten Präparat fanden GOODALL, PERKIN (*Soc.* **125**, 473) F: 205—209°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in höher siedenden Lösungsmitteln; die Lösungen fluorescieren blau (Z., O.).

5. ***1.4.5.6-Tetraoxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

OH
HO OH OH

1.4.5.6 - Tetramethoxy - phenanthren $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_6(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 3.4.5.8-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) mit Eisessig im Rohr auf 240° (GULLAND, VIRDEN, *Soc.* **1928**, 1468). — Hellbraune Nadeln (aus Methanol). F: 118—120°. — Pikrat $C_{18}H_{18}O_4 + C_6H_3O_7N_3$. Schokoladenbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 158°.

6. ***2.3.5.6-Tetraoxy-phenanthren*** $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

·OH
HO OH OH

3.5-Dioxy-2.6-dimethoxy-phenanthren, Sinomenol $C_{16}H_{14}O_4 = (HO)_2C_{14}H_6(O\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. OCHIAI, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 7; *C.* **1927** II, 262; KONDO, O., *A.* **470**, 231; GOTO, SUDZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* **4**, 163; *C.* **1929** II, 1927. — *B.* Neben Disinomenol-(1.1') (S. 1170) (GOTO, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 415; *C.* **1927** I, 1304) beim Kochen von Sinomenin (Syst. Nr. 3241) oder Sinomenin-jodmethylat mit 66%iger Kalilauge (G., *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 8; *C.* **1926** II, 2308). — F: 176° (G.). — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft rasch unter Braunfärbung (G.). Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Phenanthren (G.). — Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und wird beim Verdünnen mit Wasser fast farblos (G., SUDZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* **4**, 111; *C.* **1929** II, 751). Gibt in Aceton-Lösung mit ammoniakalischer Silber-Lösung eine charakteristische Blaufärbung (G., *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 9; *Bl. chem. Soc. Japan* **4**, 103; *C.* **1926** II, 2309; **1929** II, 431).

2.3.5.6 - Tetramethoxy - phenanthren, Sinomenoldimethyläther $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_6(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Erhitzen von 3.4.6.7-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) mit Eisessig auf 230° (GOTO, SUDZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* **4**, 167; *C.* **1929** II, 1927) oder auf 250—260° (OCHIAI, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 7; *C.* **1927** II, 262; KONDO, O., *A.* **470**, 230. 248). Neben Disinomenol-(5.5')-tetramethyläther (S. 1171) beim Kochen von Sinomenin (Syst. Nr. 3241) mit Dimethylsulfat und Natronlauge (G., *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 167; *C.* **1926** II, 2309; G., TAKUBO, *Bl. chem. Soc. Japan* **6**, 132; *C.* **1931** II, 1708). — Prismen (aus Aceton). F: 124—125° (O.; K., O.), 123—125° (G., S.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Verdünnen mit Wasser farblos (G., *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 415; *C.* **1927** I, 1304).

Pikrat $C_{18}H_{18}O_4 + C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Nadeln. F: 123—125° (OCHIAI, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 7; *C.* **1927** II, 262; KONDO, O., *A.* **470**, 231, 248), 124—125° (GOTO, SUDZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* **4**, 167; *C.* **1929** II, 1927).

2.6-Dimethoxy-3.5-diacetoxy-phenanthren, Sinomenoldiacetat $C_{20}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_{14}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylierung von Sinomenol (GOTO, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 8; *C.* **1926** II, 2308). Beim Erhitzen von Sinomenin mit Acetanhydrid auf 175° im Rohr (G.). — F: 149° (G.), 151° (G., IIDA, SHISHIDO, *Bl. chem. Soc. Japan* **8**, 366; *C.* **1934** I, 1048). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Verdünnen mit Wasser farblos (G., *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 414; *C.* **1927** I, 1304).

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_4$.

1. ***3.7.8.10-Tetraoxy-1-methyl-anthracen, 2.5.6-Trioxy-4-methyl-anthranol-(9)*** $C_{15}H_{12}O_4$, Formel I, ist desmotrop mit 2.5.6-Trioxy-4-methyl-anthron-(9), Syst. Nr. 803.

3.7.8-Trimethoxy-10-acetoxy-1-methyl-anthracen, [2.5.6-Trimethoxy-4-methyl-anthranyl-(9)]-acetat $C_{20}H_{20}O_5$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 2.5.6-Trimethoxy-4-methyl-anthron-(9) mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (BISTRZYCKI, KRAUER, *Helv.* **6**, 763). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 120°. In der Wärme leicht löslich in Eisessig, Benzol und Aceton, ziemlich leicht in absol. Alkohol, schwer in Äther; die Lösungen fluorescieren blau. Die anfangs braunrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird nach kurzer Zeit grün.

I. II. III.

2. ***4.7.8.9-Tetraoxy-1-methyl-anthracen, 4.7.8-Trioxy-1-methyl-anthranol-(9)*** $C_{15}H_{12}O_4$, Formel III.

7.8-Dimethoxy-4.9-diacetoxy-1-methyl-anthracen $C_{21}H_{20}O_6$, Formel IV. *B.* Beim Behandeln von 4-Oxy-7.8-dimethoxy-1-methyl-anthron-(9) (Syst. Nr. 803) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2016). — Grünlichgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 188,5—189° (korr.).

IV. V. VI.

3. ***3.7.8.10-Tetraoxy-2-methyl-anthracen, 2.5.6-Trioxy-3-methyl-anthranol-(9)*** $C_{15}H_{12}O_4$, Formel V.

3.7.8-Trimethoxy-10-acetoxy-2-methyl-anthracen, [2.5.6-Trimethoxy-3-methyl-anthranyl-(9)]-acetat $C_{20}H_{20}O_5$, Formel VI. *B.* Beim Kochen von 2.5.6-Trimethoxy-3-methyl-anthron-(9) (Syst. Nr. 803) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BISTRZYCKI, KRAUER, *Helv.* **6**, 758). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 140°. Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich leicht in Eisessig und Alkohol; die Lösungen zeigen schwache blaue Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs rotbraun, nach kurzem Aufbewahren grün.

4. ***4.5.7.9 (oder 4.5.7.10)-Tetraoxy-2-methyl-anthracen, 4.5.7 (oder 1.6.8)-Trioxy-2 (oder 3)-methyl-anthranol-(9)*** $C_{15}H_{12}O_4$, Formel VII oder VIII, ist desmotrop mit 4.5.7 (oder 1.6.8)-Trioxy-2 (oder 3)-methyl-anthron-(9) (Emodinanthranol), Syst. Nr. 803.

VII. VIII. IX.

7-Methoxy-4.5.9 (oder 4.5.10)-triacetoxy-2-methyl-anthracen, Triacetylemodinolmonomethyläther $C_{22}H_{20}O_7 = CH_3\cdot O\cdot C_{14}H_5(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$ (E I 580). Zur Bildung durch Acetylierung von Emodinolmonomethyläther vgl. noch EDER, *Ar.* **254** [1916], 13.

3. Tetraoxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_4$.

1. ***4.5.3'.4'-Tetraoxy-2-vinyl-stilben*** $C_{16}H_{14}O_4$, Formel IX auf S. 1135.

des-N-Methyl-dauricin $C_{37}H_{36}O_6$, Formel X. *B.* Beim Hofmannschen Abbau von α-Methyldauricin-jodmethylat (Syst. Nr. 3176) (KONDO, NARITA, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 103; *C.* **1929** II, 1926; vgl. K., N., UYEO, *B.* **68** [1935], 524). — Blätter. F: 86°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton Metahemipinsäure und 6-Methoxy-diphenyläther-dicarbonsäure-(3.4').

2. ***3.4.6.7-Tetraoxy-1-äthyl-phenanthren*** $C_{16}H_{14}O_4$, Formel XI.

3.4.6.7-Tetramethoxy-1-äthyl-phenanthren $C_{20}H_{22}O_4 = (CH_3\cdot O)_4C_{14}H_5\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Hydrierung von 3.4.6.7-Tetramethoxy-1-vinyl-phenanthren bei Gegenwart von kolloidem Palladium in Eisessig (BARGER, SILBERSCHMIDT, *Soc.* **1928**, 2924). — Tafeln (aus Alkohol). F: 120°. Schwer löslich in Methanol (B., S., *Soc.* **1928**, 2927).

$CH_3\cdot O\cdot$, $CH_3\cdot O\cdot$, $\cdot CH:CH_2$, $-CH:CH-$, $\cdot O\cdot CH_3$, $-O-$, $-CH:CH-$, $CH_2:CH\cdot$, $\cdot O\cdot CH_3$, $\cdot O\cdot CH_3$

X.

C_2H_5, HO·, OH, HO, OH

XI.

Eine bei der Destillation von 3.4.6.7-Tetramethoxy-1-äthyl-phenanthren-carbonsäure-(10)(?) bei 230—250° und 9 mm Druck erhaltene Verbindung, der möglicherweise ebenfalls diese Konstitution zukommt, schmilzt bei 118° und gibt mit dem vorstehend beschriebenen Präparat Schmelzpunktsdepression (BARGER, SILBERSCHMIDT, *Soc.* **1928**, 2927).

[KNOBLOCH und BEHRLE]

9. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_4$.

1. ***1.4-Dioxy-2-[2.4-dioxy-phenyl]-naphthalin***, Resorcyl-α-naphthohydrochinon $C_{16}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim gelinden Erwärmen von Naphthochinon-(1.4) mit Resorcin und etwas Schwefelsäure in Eisessig (PUMMERER, HUPPMANN, *B.* **60**, 1448). — Nadeln (aus Benzol). F: 167° (unkorr.). Leicht löslich in Essigester, Alkohol und Aceton, mäßig in Chloroform und Äther, schwer in Benzol und Wasser. Löst sich in Alkalien mit mattgrüner, allmählich in Braun übergehender Farbe; die Lösungen schäumen. — Nimmt beim Behandeln mit Acetanhydrid und Pyridin 4 Acetylgruppen auf.

OH, OH, ·OH, OH

2. ***3.4.6.7-Tetraoxy-1-vinyl-phenanthren*** $C_{16}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CH:CH₂, HO·, OH, HO, OH

3.4.6.7-Tetramethoxy-1-vinyl-phenanthren $C_{20}H_{20}O_4 = (CH_3\cdot O)_4C_{14}H_5\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dem Jodmethylat des 3.4.6.7-Tetramethoxy-1-[β-dimethylamino-äthyl]-phenanthrens (Syst. Nr. 1871) durch Schütteln mit Silberoxyd und Eindampfen des Filtrats mit 10%iger Kalilauge (WARNAT, *B.* **58**, 2772) oder durch Kochen mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge (BARGER, SILBERSCHMIDT, *Soc.* **1928**, 2922). — Rhomboeder (aus Methanol oder Alkohol). F: 142° (B., S.), 143° (W.). Leicht löslich in Äther (W.), löslich in Eisessig mit roter Farbe (B., S.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton 3.4.6.7-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(1) (B., S.; W.). Durch mehrmaliges Eindampfen mit konz. Salpetersäure erhält man Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (W.). Bei der Hydrierung in Eisessig bei Gegenwart von kolloidem Palladium entsteht 3.4.6.7-Tetramethoxy-1-äthyl-phenanthren (B., S.). Bei der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom bildet sich 1-Äthyl-phenanthren (W.).

2. 1-[2.4.5.α-Tetraoxy-benzyl]-naphthalin, [2.4.5-Trioxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol $C_{17}H_{14}O_4 = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(OH)_3$.

[2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol $C_{20}H_{20}O_4 = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$ (H 1178). Gibt mit Oxyhydrochinontrimethyläther in Eisessig beim Sättigen mit Chlorwasserstoff Bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-α-naphthyl-methan (SZÉKI, *B.* **56**, 2468).

10. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. 4.2′.5′.4″-Tetraoxy-terphenyl, 2.5-Bis-[4-oxy-phenyl]-hydrochinon $C_{18}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.5-Bis-[4-oxy-phenyl]-benzochinon-(1.4) mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in siedendem Alkohol (PUMMERER, PRELL, *B.* **55**, 3114). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 303° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht löslich in kaltem Äther, Alkohol und Essigester, sehr schwer in Kohlenwasserstoffen und in kaltem Chlorbenzol. — Die trockne Substanz und die Lösungen oxydieren sich an der Luft.

2′.5′-Dioxy-4.4″-dimethoxy-terphenyl, 2.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-hydrochinon, 2.5-Dianisyl-hydrochinon $C_{20}H_{18}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PUMMERER, PRELL, *B.* **55**, 3116). — Blättchen (aus Benzol). F: 203° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol und Eisessig.

4.2′.5′.4″-Tetraacetoxy-terphenyl $C_{26}H_{22}O_8 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Bis-[4-oxy-phenyl]-hydrochinon durch Kochen mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat (PUMMERER, PRELL, *B.* **55**, 3115). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 250° (unkorr.). Leicht löslich in kaltem Chloroform und in heißem Eisessig, schwer in den meisten übrigen Lösungsmitteln.

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_4$.

1. ***2.4.2′.4′-Tetraoxy-triphenylmethan*** $C_{19}H_{16}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4.2′.4′-Tetramethoxy-triphenylchlormethan, 2.4.2′.4′-Tetramethoxy-tritylchlorid $C_{23}H_{23}O_4Cl = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CCl(C_6H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. Salzsäure und Magnesiumchlorid auf 2.4.2′.4′-Tetramethoxy-triphenylcarbinol (LUND, *Am. Soc.* **49**, 1348). — Bronzefarbene metallglänzende Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 80°. Löslich in Aceton, Chloroform und Nitrobenzol, sehr schwer löslich in Äther und Benzol. — Wird durch Feuchtigkeit hydrolysiert. Gibt mit Chlorwasserstoff ein flüssiges Hydrochlorid.

4″-Nitro-2.4.2′.4′-tetraoxy-triphenylmethan $C_{19}H_{15}O_6N = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 1 Mol 4-Nitro-benzaldehyd und 2 Mol Resorcin in Eisessig + konz. Salzsäure (KING, LOWY, *Am. Soc.* **46**, 760). — Hellgelbes amorphes Pulver. Wird bei 245° dunkel und verkohlt langsam oberhalb 350°. Leicht löslich in Alkalilauge mit orangeroter Farbe. — Gibt mit Brom in Eisessig bei Gegenwart von wenig Wasser ein Dibromderivat (s. u.); weitere Bromatome lassen sich auch bei Anwendung wirksamer Bromierungsmethoden nicht einführen. — Das Calcium- und das Bariumsalz fallen aus alkal. Lösung als orangefarbene amorphe Niederschläge aus.

5.5′(?)-Dibrom-4″-nitro-2.4.2′.4′-tetraoxy-triphenylmethan $C_{19}H_{13}O_6NBr_2 = (HO)_2C_6H_2Br\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_6H_2Br(OH)_2$. *B.* Aus 4″-Nitro-2.4.2′.4′-tetraoxy-triphenylmethan und Brom in Eisessig bei Gegenwart von wenig Wasser (KING, LOWY, *Am. Soc.* **46**, 760). — Gelbes amorphes Pulver (aus Eisessig + wenig Wasser). Wird bei 170° rot, verkohlt oberhalb 200°.

2″.4″-Dinitro-2.4.2′.4′-tetraoxy-triphenylmethan $C_{19}H_{14}O_8N_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-benzaldehyd mit 2 Mol Resorcin in Eisessig + konz. Salzsäure auf 90—115°, neben 3.6-Dioxy-9-[2.4-dinitro-phenyl]-xanthen (DOWNEY, LOWY, *Am. Soc.* **45**, 1063). — Gelb, amorph. Färbt sich bei 210—215° rot unter Übergang in 3.6-Dioxy-9-[2.4-dinitro-phenyl]-xanthen. — $Ca_2C_{19}H_{10}O_8N_2$. Dunkelroter Niederschlag.

2. ***2.4.2′.2″-Tetraoxy-triphenylmethan.*** $C_{19}H_{16}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$.

2.4.2′.2″-Tetramethoxy-triphenylchlormethan, 2.4.2′.2″-Tetramethoxy-tritylchlorid $C_{23}H_{23}O_4Cl = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CCl(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. Absorptionsspektrum im sichtbaren Gebiet und im Ultraviolett in 50%igem wäßrigem Aceton: LUND, *Am. Soc.* **49**, 1357.

3. ***3.4.3′.4′-Tetraoxy-triphenylmethan*** $C_{19}H_{16}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2″.4″-Dinitro-4.4′-dioxy-3.3′-dimethoxy-triphenylmethan $C_{21}H_{18}O_8N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dinitro-benz-

aldehyd mit 2 Mol Guajacol in Eisessig + konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (DOWNEY, LOWY, *Am. Soc.* **45**, 1063). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 221°. — Ammonium-, Natrium-, Kalium- und Calciumsalz sind hellrot und löslich in Wasser.

4. ***2.2'.2''.α-Tetraoxy-triphenylmethan, 2.2'.2''-Trioxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_4 = (HO\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$.

2.2'.2''-Trimethoxy-triphenylcarbinol $C_{22}H_{22}O_4 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$ (H 1179; E I 582). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in 50%igem wäßrigem Aceton: LUND, *Am. Soc.* **49**, 1356. Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit blauvioletter Farbe (BRAND, PABST, *J. pr.* [2] **120**, 205). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig + konz. Salzsäure: BRAND, *J. pr.* [2] **109**, 8. Entfärbung der Lösungen in Eisessig-Salzsäure, Eisessig-Schwefelsäure und Eisessig-Überchlorsäure durch 75%igen Alkohol (relative Basizität): BR., *J. pr.* [2] **109**, 34; BR., P., *J. pr.* [2] **120**, 203.

Bis-[2.2'.2''-trimethoxy-triphenylmethyl]-peroxyd $C_{44}H_{42}O_8 = [(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3C\cdot O-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf 2.2'.2''-Trimethoxy-triphenylmethyl in Benzol oder Brombenzol (LUND, *Am. Soc.* **49**, 1349). — Krystalle (aus Benzol). F: 157—160° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther.

5.5'.5''-Trichlor-2.2'.2''-trimethoxy-triphenylcarbinol $C_{22}H_{19}O_4Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-2-methoxy-phenylmagnesiumbromid und 5-Chlor-2-methoxy-benzoesäuremethylester in absol. Äther unter Eiskühlung (BRAND, PABST, *J. pr.* [2] **120**, 212). — Krystalle (aus Essigester). F: 165°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, heißem Alkohol und Eisessig. Löst sich in Eisessig + Schwefelsäure und in flüssigem Schwefeldioxyd mit blauer Farbe (BR., P., *J. pr.* [2] **120**, 205). Entfärbung der Lösungen in Eisessig-Schwefelsäure und Eisessig-Überchlorsäure durch 75%igen Alkohol (relative Basizität): BR., P., *J. pr.* [2] **120**, 203.

$[(O\cdot CH_3)(Cl)C_6H_3]_3C\cdot OH$

2.2'.2''-Tris-methylmercapto-triphenylcarbinol $C_{22}H_{22}OS_3 = (CH_3\cdot S\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$. *B.* Aus 2-Methylmercapto-phenylmagnesiumbromid und 2-Methylmercapto-benzoesäure-methylester in Äther unter Eiskühlung (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] **107**, 368). — Existiert in einer höherschmelzenden und einer niedrigerschmelzenden Form. Krystallisiert aus Benzol in Blättchen vom Schmelzpunkt 190°, aus Chloroform beim Verdunsten in Oktaedern vom gleichen Schmelzpunkt, aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 180°; die beiden Formen lassen sich durch Umkrystallisieren aus Benzol bzw. Alkohol ineinander überführen. Sehr schwer löslich in Äther, Eisessig und kaltem Alkohol, schwer in Benzol, ziemlich schwer in heißem Eisessig und heißem Benzol, leicht in Chloroform (BR., ST.). Die Lösung in Eisessig färbt sich beim Erwärmen grün und wird beim Abkühlen wieder farblos (BR., ST.). Löst sich in Eisessig + Schwefelsäure und in Eisessig + Salzsäure (BR., ST.) sowie in flüssigem Schwefeldioxyd (BR., PABST, *J. pr.* [2] **120**, 205) mit grüner Farbe. Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig + konz. Salzsäure: BR., *J. pr.* [2] **109**, 8. Entfärbung von Lösungen in Eisessig-Salzsäure, Eisessig-Schwefelsäure und Eisessig-Überchlorsäure durch 75%igen Alkohol (relative Basizität): BR., *J. pr.* [2] **109**, 34; BR., P., *J. pr.* [2] **120**, 203.

2.2'.2''-Tris-äthylmercapto-triphenylcarbinol $C_{25}H_{28}OS_3 = (C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$. *B.* Aus 2-Äthylmercapto-phenylmagnesiumbromid und 2-Äthylmercapto-benzoesäure-äthylester in absol. Äther unter Eiskühlung (BRAND, STEIN, *J. pr.* [2] **108**, 27). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol, schwer in kaltem Eisessig. Die Lösung in Eisessig färbt sich mit konz. Schwefelsäure oder Salzsäure vorübergehend grün (BR., ST.). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig + Schwefelsäure: BR., *J. pr.* [2] **109**, 13. Entfärbung von Lösungen in Eisessig + Salzsäure und Eisessig + Schwefelsäure durch 75%igen Alkohol (relative Basizität): BR., *J. pr.* [2] **109**, 35. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Alkohol und Chlorwasserstoff eine spröde, nicht krystallisierende Masse (BR., ST.).

5.5'.5''-Trichlor-2.2'.2''-tris-methylmercapto-triphenylcarbinol $C_{22}H_{19}OCl_3S_3 = (CH_3\cdot S\cdot C_6H_3Cl)_3C\cdot OH$. *B.* Aus 5-Chlor-2-methylmercapto-phenylmagnesiumbromid und 5-Chlor-2-methylmercapto-benzoesäuremethylester in absol. Äther unter Kühlung, neben Methyl-[4-chlor-phenyl]-sulfid (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 16). — Existiert in einer höherschmelzenden und einer niedrigerschmelzenden Form; krystallisiert aus Benzol in Rhomben vom Schmelzpunkt 181—182°, aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 171—172°; die niedrigerschmelzende Form geht beim Krystallisieren aus Benzol in die höherschmelzende über, die umgekehrte Umwandlung gelingt nicht (BR., G.). Schwer löslich in heißem Äther, Alkohol und Eisessig, leichter in Chloroform, Essigester und Benzol (BR., G.). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit grüngelber Farbe (BR., PABST, *J. pr.* [2] **120**, 205), in Eisessig + Schwefelsäure und in Eisessig + Überchlorsäure mit gelbgrüner Farbe, die bald in

Gelb umschlägt und dann verschwindet (BR., GR.). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig + konz. Schwefelsäure und in Eisessig + Überchlorsäure: BR., *J. pr.* [2] **109**, 11. Entfärbung von Lösungen in Eisessig-Schwefelsäure und Eisessig-Überchlorsäure durch 75%igen Alkohol (relative Basizität): BR., *J. pr.* [2] **109**, 35; BR., PABST, *J. pr.* [2] **120**, 203.

5. ***2.4'.4''.α-Tetraoxy-triphenylmethan, 2.4'.4''-Trioxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_4 = (HO\cdot{}^4C_6H_4)_2C(OH)\cdot C_6H_4{}^2\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 3,5 Mol Phenol mit 1 Mol Tetrachlorkohlenstoff und 0,4 Mol Zinkchlorid auf 135° (GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* **47**, 207). — Nicht rein erhalten. Ist in frisch gefälltem Zustand farblos und geht rasch unter Rotfärbung in 2'.4''-Dioxy-fuchson über. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure und nachfolgenden Behandlung mit Dimethylsulfat und Alkali 2.4'.4''-Trimethoxy-triphenylmethan.

2.4'.4''-Trimethoxy-triphenylcarbinol $C_{22}H_{22}O_4 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Umsetzung von 2-Methoxy-phenylmagnesiumbromid mit 4.4'-Dimethoxy-benzophenon anfangs in siedendem Äther, später in siedendem Benzol (GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* **47**, 207). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 124—125° (G., S.). Absorptionsspektrum der Salze in 50%igem wäßrigem Aceton im sichtbaren Gebiet und im Ultraviolett: LUND, *Am. Soc.* **49**, 1354.

6. ***4.4'.4''.α-Tetraoxy-triphenylmethan, 4.4'.4''-Trioxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_4 = (HO\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$.

4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylcarbinol $C_{22}H_{22}O_4 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$ (H 1180; E I 582). Löst sich in Eisessig + Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (BRAND, *J. pr.* [2] **109**, 2). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Carbinols in 50%igem wäßrigem Aceton: LUND, *Am. Soc.* **49**, 1356; Absorptionsspektrum im sichtbaren Gebiet in angesäuertem wäßrigem Aceton: L., *Am. Soc.* **49**, 1358; in Eisessig + konz. Salzsäure: BR., *J. pr.* [2] **109**, 15. Elektrische Leitfähigkeit des Sulfats in Aceton bei 25°: L., *Am. Soc.* **49**, 1354. Über relative Basizität von 4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylcarbinol vgl. LUND, *Am. Soc.* **49**, 1354; BRAND, *J. pr.* [2] **109**, 36; ZIEGLER, BOYE, *A.* **458**, 239. — Liefert beim Behandeln mit Kalium-eisen(II)-cyanid in Chloroform Tetrakis-[4.4'.4''-trimethoxy-triphenylmethyl]-eisen(II)-cyanid (s. bei 4.4'.4''-Triphenyl-essigsäurenitril, Syst. Nr. 1151) (LIFSCHITZ, GIBBES, *B.* **61**, 1486). — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $C_{22}H_{22}O_4 + 2SnCl_4$. Orangerotes Pulver. Löslich in Äthylchlorid, unlöslich in Schwefelkohlenstoff (WELTZIEN, MICHEEL, HESS, *A.* **433**, 263).

4.4'.4''-Triacetoxy-triphenylcarbinol, Triacetylaurin $C_{25}H_{22}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$ (H 1180). F: 172—173°; die von HERZIG, (*M.* 17, 193) beschriebene niedrigerschmelzende Form konnte nicht wieder erhalten werden (GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* **47**, 205).

Bis-[4.4'.4''-triacetoxy-triphenylmethyl]-peroxyd, Triacetylaurinperoxyd $C_{50}H_{42}O_{14} = [(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_3C\cdot O-]_2$. *B.* Beim Schütteln von 4.4'.4''-Triacetoxy-triphenylchlormethan mit fein verteiltem Silber in Brombenzol bei Gegenwart von Sauerstoff (GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* **47**, 206). — Krystalle (aus Methyläthylketon). F: 184° bis 185° (unter Rotfärbung).

[4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylmethyl]-perchlorat, Trianisylcarboniumperchlorat $C_{22}H_{21}O_7Cl = [(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3C]ClO_4$ (H 1180). Zur Konstitution vgl. die S. 693 zitierte Literatur über Konstitution der ester- bzw. salzartigen Verbindungen des Triphenylcarbinols. — Orangerote Nadeln mit stahlblauem Glanz. F: 192—193° (DILTHEY, ALFUSS, *B.* **62**, 2079). Kryoskopisches Verhalten in Chloroform, Aceton und Nitrobenzol: LIFSCHITZ, GIBBES, *B.* **61**, 1471; kryoskopisches und ebullioskopisches Verhalten in Nitrobenzol und Phenol: DILTHEY, ALFUSS, NEUHAUS, *B.* **62**, 2739. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol, Aceton und Acetonitril bei 25° und in Nitrobenzol zwischen 5° und 150°: L., G., *B.* **61**, 1477, 1479. Verharzt in heißer Nitrobenzol-Lösung bei Berührung mit Platin (D., A., N., *B.* **62**, 2741).

Saurer Sulfoxylsäureester des 4.4'.4''-Trioxy-triphenylcarbinols $C_{19}H_{16}O_5S = (HO\cdot C_6H_4)_3C\cdot O\cdot S\cdot OH$. Vgl. Aurinleukosulfinsäure, Syst. Nr. 1513.

3.5.3'.5'.3''.5''(?)-Hexabrom-4.4'.4''-triacetoxy-triphenylcarbinol, Hexabromtriacetylaurin $C_{25}H_{16}O_7Br_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br_2)_3C\cdot OH$. *B.* Aus Hexabrom-aurin und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Pyridin auf dem Wasserbad (SPIERS, *Soc.* **125**, 456). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 160—190°.

α-Oxy-4.4'.4''-trimercapto-triphenylmethan, 4.4'.4''-Trimercapto-triphenylcarbinol $C_{19}H_{16}OS_3 = (HS\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$. *B.* Beim Diazotieren von Pararosanilin, Behandeln der neutralisierten Diazonium-Lösung mit Kaliumxanthogenat bei 70° und nachfolgenden Kochen mit alkoh. Kalilauge (WATSON, DUTT, *Soc.* **121**, 1940). — Pulver. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Löslich in Natriumsulfid-Lösung.

4.4'.4''-Tris-methylmercapto-triphenylcarbinol $C_{22}H_{22}OS_3 = (CH_3\cdot S\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$. *B.* Aus 4-Methylmercapto-phenylmagnesiumbromid und 4-Methylmercapto-benzoesäure-methylester unter Kühlung (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] **107**, 364, 379). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 128° (B., ST.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Benzin, leicht in Äther, sehr leicht in Benzol und Chloroform (B., ST.). Löst sich in warmem Eisessig und in Eisessig-Salzsäure und Eisessig-Schwefelsäure mit violettblauer Farbe (B., ST.). Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig-Salzsäure: B., *J. pr.* [2] **109**, 15. Entfärbung der Lösung in Eisessig-Salzsäure durch 75%igen Alkohol (relative Basizität): B., *J. pr.* [2] **109**, 36. — Färbt sich beim Aufbewahren blau (B., ST.).

[4.4'.4''-Tris-methylmercapto-trityl]-perchlorat $C_{22}H_{21}O_4ClS_3 = [(CH_3\cdot S\cdot C_6H_4)_3C]ClO_4$. Goldkäferartig schillernde Säulen. F: 220° (Zers.) (BRAND, STALLMANN, *J. pr.* [2] **107**, 380).

3. 1.2-Dioxy-1-phenyl-2.2-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan, α-Phenyl-α'.α'-bis-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol $C_{20}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot OH)_2$.

α-Phenyl-α.α'-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol $C_{22}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Mandelsäuremethylester und 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **29**, 453). — Nadeln (aus Toluol). F: 197—198°. Sehr leicht löslich in Xylol und heißem Eisessig, schwer in Toluol, Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure Phenyl-[4.4'-dimethoxy-benzhydryl]-keton (O., T., *C. r.* **171**, 474; *Bl.* [4] **29**, 454; LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 898).

4. 4.4'.4''.α-Tetraoxy-3.3'.3''-trimethyl-triphenylmethan, 4.4'.4''-Trioxy-3.3'.3''-trimethyl-triphenylcarbinol $C_{22}H_{22}O_4 = [HO\cdot C_6H_3(CH_3)]_3C\cdot OH$.

4.4'.4''-Trimethoxy-3.3'.3''-trimethyl-triphenylcarbinol $C_{25}H_{28}O_4 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)]_3C\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge auf o-Kresolaurin in Aceton (GOMBERG, ANDERSON, *Am. Soc.* **47**, 2029). Aus 4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-benzophenon und 4-Methoxy-3-methyl-phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (Go., A.). — Krystalle (aus Methanol, Alkohol oder Petroläther). F: 157°. — Liefert beim Kochen mit Anilin in Gegenwart von Stearinsäure oder Benzoesäure 4.4'.4''-Trianilino-3.3'.3''-trimethyl-triphenylcarbinol; analog verläuft die Reaktion mit α- oder β-Naphthylamin und 4-Amino-diphenyl.

4.4'.4''-Tribenzyloxy-3.3'.3''-trimethyl-triphenylcarbinol $C_{43}H_{40}O_4 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)]_3C\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von o-Kresolaurin mit Benzylchlorid und Natriumhydroxyd in wäßr. Aceton (GOMBERG, ANDERSON, *Am. Soc.* **47**, 2030). — Krystalle (aus Methanol). F: 182°.

4.4'.4''-Triacetoxy-3.3'.3''-trimethyl-triphenylcarbinol $C_{28}H_{28}O_7 = [CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)]_3C\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von o-Kresolaurin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (GOMBERG, ANDERSON, *Am. Soc.* **47**, 2028). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141°.

Bis-[4.4'.4''-trimethoxy-3.3'.3''-trimethyl-trityl]-peroxyd $C_{50}H_{54}O_8 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)]_3C\cdot O\cdot O\cdot C[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3]_3$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf eine Lösung von 4.4'.4''-Trimethoxy-3.3'.3''-trimethyl-triphenylmethyl in Brombenzol (GOMBERG, ANDERSON, *Am. Soc.* **47**, 2029). — Krystalle. F: 161—162°. Unlöslich in Äther und Petroläther.

5. Tetraoxy-Verbindung $C_{24}H_{26}O_4 = C_{24}H_{22}(OH)_4$ aus Acenaphthenchinon.

Das Mol.-Gew. ist in Benzol kryoskopisch bestimmt (SKITA, *B.* **58**, 2697); zur Zusammensetzung vgl. SK., *B.* **60**, 2525. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Acenaphthenchinon in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig-Salzsäure bei ca. 60° und 3 Atm. Überdruck (SKITA, *B.* **58**, 2697; **60**, 2525; D.R.P. 461232; *Frdl.* **16**, 657). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206°. Gibt mit der Tetraoxy-Verbindung $C_{24}H_{22}O_4$ (S. 1133) Schmelzpunktsdepression. In Äther, Benzol und Eisessig leichter löslich als die Tetraoxy-Verbindung $C_{24}H_{22}O_4$. — Läßt sich nicht zu einem Keton oxydieren (SK., *B.* **60**, 2526).

Tetraacetat $C_{32}H_{34}O_8 = C_{24}H_{22}(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 102—103° (SKITA, *B.* **60**, 2526).

6. Tris-[4-oxy-β-phenäthyl]-carbinol $C_{25}H_{28}O_4 = (HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2)_3C\cdot OH$.

Tris-[4-methoxy-β-phenäthyl]-carbinol $C_{28}H_{34}O_4 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2)_3C\cdot OH$. *B.* Durch Hydrierung von Tris-[4-methoxy-phenylacetylenyl]-carbinol bei Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (WELTZIEN, MICHEEL, HESS, *A.* **433**, 259). — Nadeln (aus Benzin). F: 74°.

11. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_4$.

1-[2-Oxy-phenyl]-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-propen-(1)-ol-(3), γ-[2-Oxy-phenyl]-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-allylalkohol, Phenolcumarein $C_{21}H_{18}O_4$ = HO·C_6H_4·CH:CH·C(OH)(C_6H_4·OH)$_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus Cumarin und 2 Mol Phenol mit wasserfreiem Zinkchlorid im Chlorwasserstoffstrom auf 120° (KRISHNA, *Soc.* **119**, 1422). — Hellorangefarbene Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Salzsäure). F: 103—105° (unter Dunkelfärbung). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in Alkalien mit roter Farbe, die beim Ansäuern in Hellgelb umschlägt. — $K_3C_{21}H_{15}O_4$. Hellrotes Pulver (aus alkoh. Kalilauge). Spaltet beim Trocknen 1 H_2O ab. Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe. — $Ag_3C_{21}H_{15}O_4$. Brauner Niederschlag.

Trimethyläther $C_{24}H_{24}O_4$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:CH·C(OH)(C_6H_4·O·CH_3)$_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenolcumarein mit Dimethylsulfat und wäßrig-alkoholischem Alkali auf dem Wasserbade (KRISHNA, *Soc.* **119**, 1423). — Hellgraues Pulver. F: 74°.

Diacetat $C_{25}H_{22}O_6$ = HO·C_6H_4·CH:CH·C(OH)(C_6H_4·O·CO·CH_3)$_2$(?). *B.* Beim Kochen von Phenolcumarein mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KRISHNA, *Soc.* **119**, 1423). — Bräunlichrot. Schmilzt nach dem Umlösen aus verd. Essigsäure bei 132°.

γ-[2-Oxy-phenyl]-α.α-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-allylalkohol (?), Tetrabromphenolcumarein $C_{21}H_{14}O_4Br_4$ = HO·C_6H_4·CH:CH·C(OH)($C_6H_2Br_2$·OH)$_2$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Phenolcumarein mit Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (KRISHNA, *Soc.* **119**, 1424). — Nicht rein erhalten. Braunes Pulver (aus Essigsäure oder aus Äther + Petroläther). F: 172—173°.

12. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4$.

Tetraoxy-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_4$.

1. ***2.8.2'.8'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1')*** $C_{20}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(2.8;2'.8') bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium und Wasser in Äther + Aceton oder mit Jodwasserstoffsäure in Alkohol (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 1712, 1713). — Gelbliche Prismen (aus Äther oder Aceton). F: 215—216°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. — Die Lösung in Natronlauge wird beim Aufbewahren an der Luft rasch purpurrot. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

2.8.2'.8'-Tetraacetoxy-dinaphthyl-(1.1') $C_{28}H_{22}O_8$ = [—$C_{10}H_5$(O·CO·CH_3)$_2$]$_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.8.2'.8'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1') mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 1713). — Gelbliche Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 188—189°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2. ***3.4.3'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1')***, β-Dinaphthyldihydrochinon $C_{20}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel (H 1181). *B.* Beim Schütteln einer alkal. Lösung von 1.2-Dioxy-naphthalin mit der 1 Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Luft (STRAUS, BERNOULLY, MAUTNER, *A.* **444**, 187). Beim Kochen von Naphthochinon-(1.2)-diazid-(1) mit 46%iger Schwefelsäure, neben anderen Produkten (BAMBERGER, BAUM, SCHLEIN, *J. pr.* [2] **105**, 273). Bei der Einw. von 1.2-Dioxy-naphthalin auf 3'.4'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1')-chinon-(3.4) in Kalilauge in Wasserstoffatmosphäre (ST., B., M., *A.* **444**, 192). — Darstellung durch Reduktion von 3'.4'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1')-chinon-(3.4) mit schwefliger Säure nach STENHOUSE, GROVES (H 1181): ST., B., M., *A.* **444**, 190.

Fleischfarbene Nadeln (aus schwefeldioxydhaltiger Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 205—210° (STRAUS, BERNOULLY, MAUTNER, *A.* **444**, 187, 190). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, Benzol und Äther, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff (ST., B., M., *A.* **444**, 187). Löst sich in verd. Alkalilauge bei Luftausschluß mit dunkelbrauner, bei Luftzutritt mit dunkelgrüner Farbe (ST., B., M.). — Oxydiert sich rasch an der Luft; gibt in wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei der Einw. von 1 Atom Sauerstoff 3'.4'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1')-chinon-(3.4); bei der Einw. von überschüssigem Sauerstoff erhält man je nach den Bedingungen 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) oder geringe Mengen Isocumarincarbonsäure-(3) (ST., B., M., *A.* **444**, 191, 192). Geschwindigkeit der Reaktion mit Sauer-

stoff in alkal. Lösung: ST., B., M., *A.* **444**, 173. Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Trichlorbenzol auf 140—150° einen blauschwarzen Küpenfarbstoff (BASF, D.R.P. 412120; *Frdl.* **15**, 790). Beim Erwärmen mit Dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4;3'.4') in Eisessig entsteht 3'.4'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1')-chinon-(3.4) (ST., B., M., *A.* **444**, 192).

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-dinaphthyl-(1.1') $C_{24}H_{22}O_4 = [-C_{10}H_5(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 3.4.3'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1') und Dimethylsulfat in verd. Kalilauge in Wasserstoffatmosphäre (STRAUS, BERNOULLY, MAUTNER, *A.* **444**, 191). — Blättchen (aus Methanol). F: 145—147°. Im Hochvakuum destillierbar. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

3.4.3'.4'-Tetraacetoxy-dinaphthyl-(1.1') $C_{28}H_{22}O_8 = [-C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_2]_2$ (H 1181). *B.* Aus 3.4.3'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1') und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (STRAUS, BERNOULLY, MAUTNER, *A.* **444**, 188). — Schmilzt bei ca. 140° zu einer hellgelben, von Gasblasen getrübten Masse, die bei 165° klar wird. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Benzol.

3. ***1.4.1'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(2.2')***, α-Dinaphthyldihydrochinon $C_{20}H_{14}O_4$, Formel I (H 1181). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von heißer verdünnter Schwefelsäure auf Naphthochinon-(1.2)-diazid-(2) (BAMBERGER, BÖCKING, KRAUS, *J. pr.* [2] **105**, 262).

1.1'-Dioxy-4.4'-dimethoxy-dinaphthyl-(2.2') $C_{22}H_{18}O_4$, Formel II. *B.* Durch Reduktion von 4.4'-Dimethoxy-dinaphthyliden-(2.2')-chinon-(1.1') mit Zinkstaub und Eisessig

I. [Strukturformel: OH, OH / OH, OH] II. [Strukturformel: OH / O·CH₃]₂ III. [Strukturformel: O·CO·CH₃ / O·CH₃]₂

in Benzol (GOLDSCHMIDT, WESSBECHER, *B.* **61**, 375). — Nadeln (aus Benzol). F: 205°. Etwas löslich in Chloroform und heißem Benzol, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Im trocknen Zustand an der Luft beständig; die Lösungen färben sich an der Luft schnell blau. — Liefert bei der Zinkstaubdestillation einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{14}$ oder $C_{20}H_{12}$ (gelbe Nadeln aus Alkohol + Benzol; F: 257°) und geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffs unbekannter Zusammensetzung (F: 175°; Pikrat, rotbraune Nadeln, F: 145°).

4.4'-Dimethoxy-1.1'-diacetoxy-dinaphthyl-(2.2') $C_{26}H_{22}O_6$, Formel III. *B.* Aus 1.1'-Dioxy-4.4'-dimethoxy-dinaphthyl-(2.2') und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (GOLDSCHMIDT, WESSBECHER, *B.* **61**, 375). — Prismen (aus Alkohol). F: 180°. Schwer löslich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beständig gegen Blei(IV)-oxyd.

13. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_4$.

1. **1.4.5.8-Tetraoxy-2.3; 6.7-dibenzo-anthracen, 5.7.12.14-Tetraoxy-pentacen**, Dinaphthanthracendihydrochinon $C_{22}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.3-Phthalyl-anthrachinon mit Zinn in siedendem Eisessig (SEKA, SEKORA, *M.* **47**, 524). — Violett. Zersetzt sich bei 340—343°. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe; aus der Lösung fällt auf Wasserzusatz ein violetter Niederschlag. — Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine grüne Küpe, die an der Luft blaue Farbe annimmt. Liefert beim Kochen mit Nitrobenzol oder beim Erwärmen mit Chromtrioxyd in Eisessig 2.3-Phthalyl-anthrachinon.

[Strukturformel: OH, OH / OH, OH]

1.4.5.8-Tetraacetoxy-2.3;6.7-dibenzo-anthracen $C_{30}H_{22}O_8 = C_{22}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Kochen von 1.4.5.8-Tetraoxy-2.3; 6.7-dibenzo-anthracen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SEKA, SEKORA, *M.* **47**, 524). Beim Kochen von 2.3-Phthalyl-anthrachinon mit Acetanhydrid und Natriumacetat unter Zusatz von Zinkstaub (S., S., *M.* **47**, 523). — Gelbe Krystalle (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 295°. Leicht löslich in heißem Acetanhydrid, Nitrobenzol und Eisessig, schwerer in heißem Xylol, schwer in heißem Methanol, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief dunkelgrüner Farbe; aus der Lösung fällt auf Wasserzusatz ein rotbrauner Niederschlag.

2. 4.4′.4″.4‴-Tetraoxy-tetraphenylmethan $C_{25}H_{20}O_4 = C(C_6H_4 \cdot OH)_4$.

4.4′.4″.4‴-Tetramethoxy-tetraphenylmethan $C_{29}H_{28}O_4 = C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_4$. *B.* Entsteht neben 4.4′.4″-Trimethoxy-triphenylmethan bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Anisaldehyd und Anisol in Eisessig (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **423**, 104). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115—115,5°. Ziemlich schwer löslich in Äther.

3. Tetraoxy-Verbindungen $C_{26}H_{22}O_4$.

1. ***1.2-Diphenyl-1.2-bis-[2.4-dioxy-phenyl]-äthan*** $C_{26}H_{22}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_3(OH)_2$. Diese Konstitution kommt auf Grund der Formulierung des Ausgangsmaterials als 2.4.2′.4′-Tetraoxy-α.α′-diphenyl-stilben $(HO)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)$: $C(C_6H_5) \cdot C_6H_3(OH)_2$ (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 86) der H 7, 207 beschriebenen Verbindung $C_{26}H_{22}O_4$ aus Benzaldehyd zu (Beilstein-Redaktion).

2. ***1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-1.2-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan. α.α′-Diphenyl-α.α′-bis-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol*** $C_{26}H_{22}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α.α′-Diphenyl-α.α′-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol $C_{28}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (E I 583). *B.* Aus 1 Mol 4.4′-Dimethoxy-benzil und 6 Mol Phenylmagnesiumbromid (TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **37**. 434). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther und Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Liefert beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure oder mit Acetylchlorid ms.ms-Bis-[4-methoxy-phenyl]-desoxybenzoin.

4. Tetraoxy-Verbindungen $C_{28}H_{26}O_4$.

1. ***1.1.4.4-Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-butan*** $C_{28}H_{26}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$.

1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butan $C_{32}H_{34}O_4 = [(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CH_2-]_2$ (E I 583). *B.* Durch Hydrierung von 1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butin-(2) oder 1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butatrien in Alkohol in Gegenwart von Palladium-Tierkohle (BRAND, KERCHER, *B.* **54**, 2013, 2015). Entsteht auch beim Kochen von 1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butatrien mit Natrium in Isoamylalkohol (BR., K.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung.

1.1.4.4-Tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-butan $C_{36}H_{42}O_4 = [(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CH_2-]_2$. *B.* Durch Reduktion von 1.1.4.4-Tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-butatrien mit Natrium und Isoamylalkohol (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] **115**, 372). — Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 88°. Sehr leicht löslich in Essigester, Aceton, Chloroform und Pyridin, leicht in Benzol, Toluol, Xylol und Eisessig und in heißem Methanol, Alkohol und Isoamylalkohol.

2.2.3.3-Tetrachlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butan $C_{32}H_{30}O_4Cl_4 = [(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CCl_2-]_2$. *B.* Aus 2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan durch Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in Alkohol + Pyridin (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] **115**, 363) oder durch Kochen einer Lösung in Alkohol mit Kupfer(II)-chlorid und Aluminium-Kupfer-Zink-Legierung oder Kupfer-Magnesium-Legierung (BRAND, KERCHER, *B.* **54**, 2009). — Krystalle (aus Essigester). F: 204° (BR, H.; BR., K.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Essigester, Aceton, Chloroform und Isoamylalkohol, leicht löslich in siedendem Benzol und Toluol (BR., K.). Wird von konz. Schwefelsäure gelblich bis rosa gefärbt. — Liefert bei weiterer Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in Alkohol + Pyridin höherschmelzendes 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-buten-(2) und eine geringe Menge 1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butadien-(1.3) (BR., H.). Gibt beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig oder Alkohol höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-buten-(2) (BR., K.).

2.2.3.3-Tetrachlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-butan $C_{36}H_{38}O_4Cl_4 = [(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CCl_2-]_2$. *B.* Durch Hydrierung von 2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in Alkohol + Pyridin (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] **115**, 365). — Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 130°. Leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Essigester und Aceton, sehr leicht in Pyridin und Chloroform, löslich in Alkohol und Eisessig. — Wird durch Zinkstaub und siedenden Eisessig oder siedenden Alkohol oder bei durch Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in Alkohol + Pyridin mäßiger Erwärmung in 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-buten-(2) übergeführt.

2.2.3.3-Tetrabrom-1.1.4.4-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butan $C_{32}H_{30}O_4Br_4 = [(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CBr_2-]_2$. *B.* Analog 2.2.3.3-Tetrachlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-methoxy-

phenyl]-butan (BRAND, KERCHER, *B.* **54**, 2010). — Nadeln (aus Eisessig). F: 203° (Zers.). Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln. Wird von konz. Schwefelsäure schwach rosa gefärbt. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig oder Alkohol 1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butin-(2).

2. ***1.2.3.4-Tetraoxy-1.2.3.4-tetraphenyl-butan, 1.2.3.4-Tetraphenyl-butan-tetrol-(1.2.3.4), α.β.α'.β'-Tetraphenyl-erythrit, Benzoinpinakon*** $C_{28}H_{26}O_4$ = $[-C(OH)(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5]_2$ (H 1183). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Reduktion von β-Benzildioxim in heißer schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode (ISHIBASHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **8**, 383; *C.* **1926** I, 1794).

14. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_4$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{26}H_{20}O_4$.

1. ***α.β-Diphenyl-α.β-bis-[2.4-dioxy-phenyl]-äthylen, 2.4.2'.4'-Tetraoxy-α.α'-diphenyl-stilben,*** Benzylidenresorcin $C_{26}H_{20}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot C_6H_3(OH)_2$ (H 7, 206; dort als „β-Verbindung" $C_{26}H_{20}O_4$ beschrieben). *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Benzaldehyd und Resorcin mit Eisessig (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 90). Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Resorcin in Natriummethylat-Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Eisessig (F., *A. ch.* [9] **18**, 87). — Wasserhaltige mikroskopische Nadeln (aus Benzylalkohol). Wird im Vakuum bei 45—50° wasserfrei. Verharzt bei 100°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, leichter in Isoamylalkohol, Cyclohexanol und Benzylalkohol.

2.4.2'.4'-Tetraacetoxy-α.α'-diphenyl-stilben $C_{34}H_{28}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 7, 206). Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 364—366° (Maquennescher Block) (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 90). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Essigester und Benzol, leichter in Nitrobenzol und Phenol, unlöslich in Alkalien.

2. ***Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-äthylen, 4.4'.4''.4'''-Tetraoxy-tetraphenyl-äthylen*** $C_{26}H_{20}O_4 = (HO\cdot C_6H_4)_2C:C(C_6H_4\cdot OH)_2$ (vgl. H 1184). Diese Konstitution kommt vermutlich dem Tetraoxy-tetraphenyläthylen von BEHR (*B.* **5**, 278; H 1184, Nr. 2) zu (vgl. a. WIZINGER, *B.* **60**, 1381). — Wird durch Bromdampf schwarz gefärbt; löst sich in Alkohol mit braunroter Farbe; konz. Lösungen in Eisessig sind blau, verdünntere rotviolett (W., *B.* **60**, 1383).

Verbindung $C_{26}H_{18}O_4 + {}^1/_2 H_2O$(?) (H 1184). Wird von WIZINGER (*B.* **60**, 1381) als $\begin{matrix}HO\cdot C_6H_4\\ O:C_6H_4\end{matrix}\!>\!C\cdot C\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\cdot OH\\ C_6H_4:O\end{matrix}$ aufgefaßt. — Die Lösung in Eisessig ist rot und wird auf Zusatz von Überchlorsäure erst rotviolett, bei weiterem Zusatz tiefblau (WIZINGER, *B.* **60**, 1388). Löst sich in Alkalilaugen mit blaugrüner Farbe. — Liefert bei gelindem Erwärmen mit wenig Eisessig und Überchlorsäure das Diperchlorat des Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykols (S. 1166).

Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen $C_{30}H_{28}O_4 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ (H 1184; E I 583). *B.* Durch Kochen von 4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon mit Kupferpulver in Xylol (SCHÖNBERG, SCHÜTZ, NICKEL, *B.* **61**, 1384). Aus Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylensulfid durch Erhitzen auf 240° oder durch Kochen mit verd. Salzsäure, Eisessig und Zinkpulver oder Magnesiumspänen (SCHÖNBERG, *A.* **454**, 43). Beim Erhitzen von Bis-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan (E I 8, 641) in Benzol in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr auf 150° (STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44** [1911], 2210). — F: 183° (SCHÖ., SCH., N.), 186° (SCHÖ.). — Die feste Substanz und die Lösung in Eisessig werden durch Bromdampf vorübergehend blau gefärbt; ähnliche Färbungen treten auch beim Behandeln der Lösung in Eisessig mit Blei(IV)-oxyd oder mit konz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure und Oxydationsmitteln auf (WIZINGER, *B.* **60**, 1388). Eine Lösung in wenig Eisessig gibt mit Silberperchlorat und Jod das Diperchlorat des Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykols (S. 1166) (W.).

Tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-äthylen $C_{34}H_{36}O_4 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2C:C(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ (H 1184). *B.* Durch Kochen von 4.4'-Diäthoxy-thiobenzophenon mit Kupferpulver in Xylol (SCHÖNBERG, SCHÜTZ, NICKEL, *B.* **61**, 1384).

3. ***9.10-Dioxy-9.10-bis-[4-oxy-phenyl]-dihydroanthracen*** $C_{26}H_{20}O_4$ = $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(OH)(C_6H_4\cdot OH)\\ C(OH)(C_6H_4\cdot OH)\end{matrix}\!>\!C_6H_4$.

9.10-Dioxy-9.10-bis-[4-methoxy-phenyl]-dihydroanthracen $C_{28}H_{24}O_4$ = $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(OH)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\\ C(OH)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\end{matrix}\!>\!C_6H_4$ (H 1185). Nadeln (aus Aceton). F: 258—262° (INGOLD,

MARSHALL, *Soc.* **1926**, 3086). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe (I., M.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° 9.10-Dihydroanthracen (BARNETT, COOK, WILTSHIRE, *Soc.* **1927**, 1728; vgl. dazu INGOLD, MARSHALL, *Soc.* **1926**, 3086 Anm.).

2. 3-Oxy-1.1-diphenyl-3-[4-oxy-phenyl]-3-[2.4-dioxy-phenyl]-propen-(1), γ.γ-Diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-[2.4-dioxy-phenyl]-allylalkohol $C_{27}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C{:}CH\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

γ.γ-Diphenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-[2.4-dimethoxy-phenyl]-allylalkohol $C_{30}H_{28}O_4 = (C_6H_5)_2C{:}CH\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.4'-Trimethoxybenzophenon und β.β-Diphenyl-vinylmagnesiumbromid in siedendem Äther (ZIEGLER, *A.* **434**, 73). — Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 130—131°. — Löst sich in konz. Säuren mit violettroter Farbe. — Liefert beim Erhitzen auf 140—150° 2.4.4'-Trimethoxytetraphenylallen (S. 1177).

[γ.γ-Diphenyl-α-(4-methoxy-phenyl)-α-(2.4-dimethoxy-phenyl)-allyl]-perchlorat $C_{30}H_{27}O_7Cl = (C_6H_5)_2C{:}CH\cdot C(ClO_4)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.4'-Trimethoxy-triphenylallen beim Behandeln mit Überchlorsäure und Acetanhydrid in Äther (ZIEGLER, *A.* **434**, 74). — Rote Nadeln. Zersetzt sich bei 114°. Die Lösungen in Aceton und Chloroform sind rotviolett. Gibt bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther γ.γ-Diphenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-[2.4-dimethoxy-phenyl]-allyl (S. 1116).

3. 1.1.4.4-Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-buten-(2), α.β-Bis-[4.4'-dioxy-benzhydryl]-äthylen $C_{28}H_{24}O_4 = (HO\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CH{:}CH\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$.

2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-buten-(2) $C_{32}H_{30}O_4Cl_2 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CCl{:}CCl\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Entsteht aus 2.2.3.3-Tetrachlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butan beim Kochen mit Zinkstaub oder Alkohol, neben der niedrigerschmelzenden Form (BRAND, KERCHER, *B.* **54**, 2011) oder bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in Alkohol + Pyridin, neben wenig 1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butadien-(1.3) (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] **115**, 364). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 182° (B., K.; B., H.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in heißem Isoamylalkohol und Eisessig, schwer in heißem Methanol und Alkohol (B., K.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violettrote Färbung (B., K.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Neben der höherschmelzenden Form beim Kochen von 2.2.3.3-Tetrachlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butan mit Zinkstaub und Eisessig oder Alkohol (BRAND, KERCHER, *B.* **54**, 2011). Aus 2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan durch Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in Alkohol + Pyridin (B., HORN, *J. pr.* [2] **115**, 363) oder (in geringer Menge) beim Kochen mit Kupfer(II)-chlorid und Aluminium-Kupfer-Zink-Legierung oder Kupfer-Magnesium-Legierung in Alkohol (B., K., *B.* **54**, 2009). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130° (B., K.). Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und Isoamylalkohol, leicht in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol (B., K.). Wird durch konz. Schwefelsäure rötlichgelb gefärbt (B., K.).

Beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung erhält man aus beiden Formen 1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butatrien und eine schmierige Substanz, die beim Kochen mit Eisessig + Alkohol in 5-Methoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[4.4'-dimethoxy-benzhydryliden]-inden übergeht (B., K.).

2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-buten-(2) $C_{36}H_{38}O_4Cl_2 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CCl : CCl\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.2.3.3-Tetrachlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-butan mit Zinkstaub und siedendem Eisessig oder Alkohol oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in Alkohol + Pyridin in der Wärme (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] **115**, 368). Aus 2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan durch Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in Alkohol + Pyridin (B., H., *J. pr.* [2] **115**, 367) oder (in sehr geringer Menge) beim Kochen mit Kupfer(II)-chlorid und Aluminium-Kupfer-Zink-Legierung in Alkohol (B., KERCHER, *B.* **54**, 2016). — Nadeln (aus Eisessig). F: 146—147° (B., H.). Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol und Isoamylalkohol, heißem Eisessig und heißem Aceton, sehr leicht in Pyridin, Chloroform und Essigester (B., H.). — Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat in Isoamylalkohol 1.1.4.4-Tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-butatrien und ein braunes Harz, das beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure in polymeres 5-Äthoxy-1-[4-äthoxy-phenyl]-3-[4.4'-diäthoxy-benzhydryliden]-inden (?) übergeht (B., H.).

2.3-Dibrom-1.1.4.4-tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-buten-(2) (?) $C_{36}H_{38}O_4Br_2 = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CBr:CBr \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$(?), s. im Artikel 2.2.2-Tribrom-1.1-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan, S. 972.

4. Tetraoxy-Verbindungen $C_{30}H_{28}O_4$.

1. ***α.β-Diphenyl-α.β-bis-[2.4-dioxy-3-äthyl-phenyl]-äthylen*** $C_{30}H_{28}O_4 = (HO)_2^{2.4}(C_2H_5)^3C_6H_2 \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot C_6H_2(C_2H_5)^3(OH)_2^{2.4}$.

α.β-Diphenyl-α.β-bis-[2.4-diäthoxy-3-äthyl-phenyl]-äthylen, 2.4.2'.4'-Tetraäthoxy-3.3'-diäthyl-α.α'-diphenyl-stilben $C_{38}H_{44}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_2(C_2H_5) \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot C_6H_2(C_2H_5)(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von nicht rein erhaltenem 2-Äthyl-resorcin-diäthyläther (s. S. 807, Z. 6—7 v. o.) mit Benzaldehyd in Eisessig (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 92). — Nadeln (aus Benzylalkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen.

2. ***Tetrakis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-äthylen*** $C_{30}H_{28}O_4 = [HO \cdot C_6H_3(CH_3)]_2C:C[C_6H_3(CH_3) \cdot OH]_2$.

Tetrakis-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthylen $C_{34}H_{36}O_4 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)]_2C:C[C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3]_2$ (H 1185). *B.* Aus 4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-thiobenzophenon durch Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Aceton (SCHÖNBERG, *A.* **454**, 45).

Tetrakis-[4-äthoxy-3-methyl-phenyl]-äthylen $C_{38}H_{44}O_4 = [C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)]_2C:C[C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5]_2$ (H 1185). *B.* Entsteht aus 4.4'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-thiobenzophenon beim Kochen mit Kupferpulver in Xylol (SCHÖNBERG, SCHÜTZ, NICKEL, *B.* **61**, 1384) und beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Aceton (SCH., *A.* **454**, 45).

15. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_4$.

1. Tris-[4-oxy-phenylacetylenyl]-carbinol $C_{25}H_{16}O_4 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot C:C)_3C \cdot OH$.

Tris-[4-methoxy-phenylacetylenyl]-carbinol, Trianisyläthinylcarbinol $C_{28}H_{22}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C:C)_3C \cdot OH$. *B.* Aus 4-Methoxy-phenylpropiolsäurechlorid und 4-Methoxy-phenylacetylenmagnesiumbromid in Äthylchlorid bei —20° (WELTZIEN, MICHEEL, HESS, *A.* **433**, 258). — Hellbraunes amorphes Pulver. Schmilzt bei 55—60°. — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinmohr in absol. Alkohol Tris-[4-methoxy-β-phenäthyl]-carbinol. Gibt mit äther. Salzsäure ein tiefblaues Hydrochlorid, das sich bei Zimmertemperatur zersetzt. Mit Schwefelsäure erhält man ein dunkelblaues, in Chloroform und Äther lösliches Sulfat, aus dem sich das Carbinol nicht wiedergewinnen läßt. — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $C_{28}H_{22}O_4 + 2SnCl_4$. Blauviolettes Pulver. Geht beim Aufbewahren über Kaliumhydroxyd im Hochvakuum allmählich in eine Verbindung $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C:C)_3C \cdot O \cdot SnCl_3$ über.

Perchlorat des Tris-[4-methoxy-phenylacetylenyl]-carbinols $C_{28}H_{22}O_{11}Cl_2 = [(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C:C)_3C]ClO_4 + HClO_4$. *B.* Aus Tris-[4-methoxy-phenylacetylenyl]-carbinol und 70%iger Überchlorsäure in Äther + Chloroform bei —78° (WELTZIEN, MICHEEL, HESS, *A.* **433**, 261). — Grünschillerndes dunkelblaues Pulver; färbt sich beim Aufbewahren schnell schwarz. Explosiv. Gegen Luftfeuchtigkeit ziemlich beständig.

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_{28}H_{22}O_4$.

1. ***1.1.4.4-Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-butin-(2), Bis-[4.4'-dioxy-benzhydryl]-acetylen*** $C_{28}H_{22}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C:C \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$.

1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butin-(2) $C_{32}H_{30}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C:C \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ (E I 584). *B.* Durch Kochen von 2.2.3.3-Tetrabrom-1.1.4.4-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butan mit Zinkstaub und Eisessig oder Alkohol (BRAND, KERCHER, *B.* **54**, 2012). — Nadeln (aus Eisessig). F: 110°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton und Benzol. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in Alkohol 1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butan. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung.

2. ***1.1.4.4-Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-butadien-(1.3)*** $C_{28}H_{22}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_2C:CH \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot OH)_2$.

1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butadien-(1.3) $C_{32}H_{30}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C:CH \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ (E I 584). *B.* In geringer Menge bei der Hydrierung von 2.2.3.3-Te-

trachlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butan in Gegenwart von Palladium-Calcium-carbonat in Alkohol + Pyridin (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] **115**, 364).

1.1.4.4-Tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-butadien-(1.3) $C_{36}H_{38}O_4 = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C:CH \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Umsetzung von Bernsteinsäurediäthylester mit 4-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit siedendem Eisessig (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] **115**, 378). — Schwach grünlichgelbe, fluorescierende Nadeln (aus Eisessig). F: 201—202°.

3. ***9.12-Bis-[2-oxy-phenyl]-diphensuccindan-diol-(9.12)*** $C_{28}H_{22}O_4$, s. nebenstehende Formel (R = H).

9.12-Bis-[2-methoxy-phenyl]-diphensuccindandiol-(9.12) $C_{30}H_{26}O_4$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Durch Umsetzung von Diphensuccindandion-(9.12) mit 2-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol auf dem Wasserbad (BRAND, HOFFMANN, *B.* **53**, 816). — Nadeln (aus Essigester). F: 207,5°. Leicht löslich in heißem Benzol und Essigester, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Ameisensäure 9.12-Bis-[2-methoxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11).

9.12-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-diphensuccindandiol-(9.12) $C_{32}H_{30}O_4$, s. obenstehende Formel (R = C_2H_5). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRAND, KREY, *J. pr.* [2] **110**, 14). — Krystalle (aus Essigester). Färbt sich im zugeschmolzenen Röhrchen bei 170—180° braun und schmilzt bei 213—215°. Löslich in Essigester und Benzol, schwer löslich in Alkohol. — Geht bei der Einw. von Säuren leicht in 9.12-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11) über.

4. ***9.12-Bis-[4-oxy-phenyl]-diphensuccindan-diol-(9.12)*** $C_{28}H_{22}O_4$, s. nebenstehende Formel (R = H).

9.12-Bis-[4-methoxy-phenyl]-diphensuccindandiol-(9.12) $C_{30}H_{26}O_4$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BRAND, HOFFMANN, *B.* **53**, 819). — Nadeln (aus Essigester). F: 230°. — Liefert beim Kochen mit Ameisensäure und Eisessig 9.12-Bis-[4-methoxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11).

9.12-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-diphensuccindandiol-(9.12) $C_{32}H_{30}O_4$, s. obenstehende Formel (R = C_2H_5). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BRAND, KREY, *J. pr.* [2] **110**, 15). — Gelbliches Krystallpulver (aus Essigester oder Benzol + Alkohol). Schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 208°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Essigester, leicht löslich in Benzol. — Wird schon durch Spuren von Säuren oder sauren Dämpfen unter Bildung von 9.12-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-diphensuccindadien-(9.11) braun gefärbt.

3. **1.2.5.6-Tetraoxy-1.2.5.6-tetraphenyl-hexin-(3), 1.2.5.6-Tetraphenyl-hexin-(3)-tetrol-(1.2.5.6)** $C_{30}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C:C \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. ist in schmelzendem Campher bestimmt. — *B.* Aus Benzoin und Acetylen-bis-magnesiumbromid in Äther (SALKIND, KOMAROWSKAJA, *B.* **60**, 183). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 218—219°. Schwer löslich in Aceton, Essigester und Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig. — Nimmt sehr langsam Brom auf und färbt sich dabei unter Bromwasserstoffentwicklung tiefrot. Wird bei langsamem Erwärmen mit Kaliumhydroxyd auf 200° unter Bildung von Acetylen und Benzoesäure gespalten. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton Benzaldehyd und Benzoesäure. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat ein Triacetat.

Triacetat $C_{36}H_{32}O_7 = (C_6H_5)_4C_6H_2(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 83—85° (SALKIND, KOMAROWSKAJA, *B.* **60**, 184).

16. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_4$.

Tetraoxy-Verbindungen $C_{28}H_{20}O_4$.

1. ***1.1.4.4-Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-butatrien*** $C_{28}H_{20}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_2C:C:C:C(C_6H_4 \cdot OH)_2$.

1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butatrien $C_{32}H_{28}O_4 = [(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C:C=]_2$. *B.* Durch Kochen von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-buten-(2) mit Natriumäthylat-Lösung (BRAND, KERCHER, *B.*

54, 2013). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 242°. In der Hitze leicht löslich in Benzol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Essigester, Aceton und Eisessig, sehr schwer in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Geht beim Aufbewahren im Sonnenlicht in ein Dimeres (s. u.) und eine bei 286° schmelzende Verbindung (Nadeln aus Benzol) über. Beim Kochen mit Chromsäure und Eisessig erhält man 4.4'-Dimethoxy-benzophenon. Gibt bei 1-stdg. Behandlung mit Wasserstoff und Palladiumkohle in Alkohol unter 1 Atm. Überdruck 1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butan; bei $^1/_2$-stdg. Reaktionsdauer wurde 1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butadien-(1.3) erhalten. Beim Kochen mit Natrium und Isoamylalkohol erfolgt ebenfalls Reduktion zu 1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butan.

Dimeres 1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butatrien $C_{64}H_{56}O_8$. Das Mol.-Gew. ist in Benzol ebullioskopisch bestimmt. — *B.* Durch längeres Aufbewahren von 1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butatrien im Sonnenlicht (BRAND, KERCHER, *B.* 54, 2015). — Grünlichgelbe, stark fluorescierende Krystalle (aus Methyläthylketon). F: 280°; die Schmelze färbt sich anfangs grün, später gelb und zuletzt braun. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Benzol. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote bis violettrote Färbung.

1.1.4.4-Tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-butatrien $C_{36}H_{36}O_4 = [(C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2C:C=]_2$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-buten-(2) mit Natriumäthylat in Isoamylalkohol (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] 115, 369). — Gelbe bis orangefarbene Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 226°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Pyridin, leicht in Benzol, Toluol und Xylol, löslich in Isoamylalkohol, Aceton, Eisessig und Essigester, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe; wird durch Salzsäure grün gefärbt. — Polymerisiert sich im Sonnenlicht zu dem Dimeren (s. u.). Wird durch Chromtrioxyd in heißem Eisessig zu 4.4'-Diäthoxy-benzophenon oxydiert. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol 1.1.4.4-Tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-butan; bei der Reduktion mit amalgamiertem Zinkstaub und siedendem Eisessig wird eine damit isomere Verbindung $C_{36}H_{38}O_4$ (s. u.) erhalten.

Dimeres 1.1.4.4-Tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-butatrien $C_{72}H_{72}O_8$. Das Mol.-Gew. ist in schmelzendem Campher bestimmt. — *B.* Bei langdauernder Sonnenbestrahlung von 1.1.4.4-Tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-butatrien (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] 115, 371). — Grünlichgelbe, stark fluorescierende Krystalle (aus Methyläthylketon). F: 237—238°; die Schmelze färbt sich erst grün, dann gelb und endlich rotbraun. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe.

Verbindung $C_{36}H_{38}O_4$. *B.* Durch Reduktion von 1.1.4.4-Tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-butatrien mit amalgamiertem Zinkstaub und siedendem Eisessig (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] 115, 373). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen fluorescieren schwach. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff wird auf Zusatz von Brom unter Bromwasserstoff-Entwicklung tiefrot.

2. ***5-Oxy-1-[4-oxy-phenyl]-3-[4.4'-dioxy-benzhydryliden]-inden*** $C_{28}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel (R = H).

R·O· — C:C(C_6H_4·O·R)$_2$; CH; C; C_6H_4·O·R

5-Methoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[4.4'-dimethoxy-benzhydryliden]-inden $C_{32}H_{28}O_4$, s. obenstehende Formel (R = CH_3). *B.* In geringer Menge durch Kochen von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-buten-(2) mit Natriumäthylat-Lösung und nachfolgendes Kochen der neben 1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butatrien erhaltenen schmierigen Produkte mit Alkohol und Eisessig (BRAND, KERCHER, *B.* 54, 2014). — Rote Nadeln (aus Eisessig oder Essigester). F: 173°. Löst sich in der Hitze schwer in Alkohol, leicht in Eisessig, Essigester und Benzol. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Färbung.

5-Äthoxy-1-[4-äthoxy-phenyl]-3-[4.4'-diäthoxy-benzhydryliden]-inden $C_{36}H_{36}O_4$, s. obenstehende Formel (R = C_2H_5). Rote Krystalle. F: 123° (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] 115, 370).

Polymeres 5-Äthoxy-1-[4-äthoxy-phenyl]-3-[4.4'-diäthoxy-benzhydryliden]-inden (?) $(C_{36}H_{36}O_4)_x$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-buten-(2) mit Natriumäthylat in Isoamylalkohol und nachfolgenden Behandeln des neben 1.1.4.4-Tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-butatrien erhaltenen braunen Harzes mit siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure (BRAND, HORN, *J. pr.* [2] 115, 369). — Dunkelrotes Pulver. Sintert bei 75—85°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol, Isoamylalkohol und Pyridin.

17. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_4$.

Tetraoxy-Verbindungen $C_{28}H_{18}O_4$.

1. ***2.10.2'.10'-Tetraoxy-dianthryl-(1.1')*** $C_{28}H_{18}O_4$, Formel I, ist desmotrop mit 2.2'-Dioxy-10.10'-dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthryl-(1.1'), 2.2'-Dioxy-dianthronyl-(1.1'), Syst. Nr. 817.

2.10.2'.10'-Tetraacetoxy-dianthryl-(1.1') $C_{36}H_{26}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_7\cdot C_{14}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylierung von 2.2'-Dioxy-dianthronyl-(1.1') mit Acetanhydrid in Pyridin (Hardacre, Perkin, *Soc.* **1929**, 187). — Gelbe Prismen (aus Alkohol + Eisessig). F: 267° bis 268°. Ziemlich schwer löslich in Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

I. ·OH HO· OH OH   II. ·OH HO· OH HO

2. ***3.4.3'.4'-Tetraoxy-dianthryl-(1.1')*** $C_{28}H_{18}O_4$, Formel II.

3.4.3'.4'-Tetraacetoxy-dianthryl-(1.1') $C_{36}H_{26}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_7\cdot C_{14}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandlung von Dianthryl-(1.1')-dichinon-(3.4; 3'.4') mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (Eckert, Hampel, *B.* **60**, 1700). — Konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig; heiße Lösungen erstarren beim Erkalten zu einer Gallerte. — Liefert mit Chromsäure in Eisessig 3.4.3'.4'-Tetraacetoxy-dianthrachinonyl-(1.1').

3. ***9.10.9'.10'-Tetraoxy-dianthryl-(1.1')*** $C_{28}H_{18}O_4$, Formel III.

9.10.9'.10'-Tetraacetoxy-dianthryl-(1.1'), Tetraacetyldianthrahydrochinon $C_{36}H_{26}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_7\cdot C_{14}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch reduzierende Acetylierung von Dianthrachinonyl-(1.1') mit Zinkstaub und Acetanhydrid (Eckert, *J. pr.* [2] **121**, 273). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig oder Xylol). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Eisessig. — Ist gegen Licht außerordentlich beständig; bei wochenlanger Sonnenbestrahlung in Eisessig-Lösung entsteht Mesonaphthodianthron. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe unter Bildung von Helianthron. Beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge, nicht aber mit äthylalkoholischer Kalilauge, entsteht eine grüne Küpenlösung von Helianthron.

III. OH OH OH OH   IV. ·OH HO· OH OH

4. ***2.10.2'.10'-Tetraoxy-dianthryl-(9.9'), 2.10.2'.10'-Tetraoxy-dianthranyl-(9.9')*** $C_{28}H_{18}O_4$, Formel IV, ist desmotrop mit 2.2'-Dioxy-10.10'-dioxo-tetrahydro-dianthranyl-(9.9'), 2.2'-Dioxy-9.9'-dihydro-dianthron, Syst. Nr. 817.

2.10.2'.10'-Tetraacetoxy-dianthranyl-(9.9') $C_{36}H_{26}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_7\cdot C_{14}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 2.2'-Dioxy-9.9'-dihydro-dianthron oder dessen Diacetat mit Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin (Perkin, Whattam, *Soc.* **121**, 294). — Tafeln (aus Acetanhydrid), F: 265° (P., Wh.); braune Prismen mit 1 C_6H_6 (aus Benzol), F: 175—177°; Prismen (aus Chloroform), F: 161° bei raschem Erhitzen (Hardacre, P., *Soc.* **1929**, 191). Leicht löslich in Benzol mit blauer Fluorescenz, löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe (P., Wh.). — Gibt bei der Hydrolyse mit rauchender Salzsäure in Gegenwart von Eisessig wieder die Ausgangssubstanz (P., Wh.). Liefert beim Behandeln mit Jod in Pyridin bei 80° und folgenden Kochen mit Acetanhydrid und Pyridin 2.2'-Diacetoxy-9.9'-dihydro-dianthron (P., Yoda, *Soc.* **127**, 1886).

3.3'-Dijod-2.10.2'.10'-tetraacetoxy-dianthranyl-(9.9') $C_{36}H_{24}O_8I_2$, s. nebenstehende Formel ($R = CO\cdot CH_3$). *B.* Durch Kochen von 3.3'-Dijod-2.2'-dioxy-9.9'-dihydro-dianthron mit Acetanhydrid und Pyridin (Hardacre, Perkin, *Soc.* **1929**, 190). — Krystalle (aus Acetanhydrid); F: 293—295°. Gelbe Prismen mit $2C_3H_6O$ (aus Aceton); schmilzt bei 200—220°, erstarrt bei ca. 260° wieder, und schmilzt erneut bei 290°. Krystalle mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol). Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

·O·R R·O· ·I I· O·R O·R

18. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-46}O_4$.

Tetraoxy-Verbindungen $C_{38}H_{30}O_4$.

1. ***1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[2.4-dioxy-phenyl]-äthan*** $C_{38}H_{30}O_4$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[2.4-dimethoxy-phenyl]-äthan $C_{42}H_{38}O_4$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. Vgl. 2.4-Dimethoxy-triphenylmethyl, S. 1022.

2. ***1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[2.5-dioxy-phenyl]-äthan*** $C_{38}H_{30}O_4$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-äthan $C_{42}H_{38}O_4$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. Vgl. 2.5-Dimethoxy-triphenylmethyl, S. 1022.

3. ***1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthan*** $C_{38}H_{30}O_4$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthan $C_{42}H_{38}O_4$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. Vgl. 3.4-Dimethoxy-triphenylmethyl, S. 1023.

4. ***6.6'-Dioxy-3.3'-bis-[α-oxy-benzhydryl]-diphenyl*** $C_{38}H_{30}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 6.6'-Dioxy-3.3'-bis-[α-carboxy-benzhydryl]-diphenyl mit konz. Schwefelsäure auf 50°; man gießt die Reaktions-Lösung in Wasser, erwärmt die rotbraune Fällung mit verd. Ammoniak, filtriert, setzt etwas Alkohol zu, versetzt nach dem Abkühlen mit 10%iger Kalilauge und säuert nach einiger Zeit mit verd. Essigsäure an (BISTRZYCKI, NIEDERBERGER, *Helv.* 11, 264, 267). — Mikroskopische Nadeln mit $2H_2O$. Färbt sich bei ca. 90° gelb und schmilzt unter Dunkelbraunfärbung bei 141—142°; die Schmelze entwickelt bei ca. 145° Wasserdampf, wird bei weiterem Erhitzen wieder heller und erstarrt wieder; oberhalb 250° tritt wiederum Dunkelbraunfärbung, bei ca. 308° erneutes Schmelzen ein. Sehr schwer löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol, Methanol und Benzol. Löst sich in verdünnter wäßriger Kalilauge auf Zusatz von etwas Alkohol farblos, wird aus der Lösung durch Kohlendioxyd wieder abgeschieden. — Färbt sich beim Kochen mit den meisten Lösungsmitteln gelb. Das Dihydrat gibt beim Erhitzen auf ca. 145° im Luftstrom 4 Mol Wasser ab.

$(C_6H_5)_2C \cdot OH$ $(C_6H_5)_2C \cdot OH$; OH OH

Ein von BISTRZYCKI, NIEDERBERGER (*Helv.* 11, 264) bei andersartiger Aufarbeitung erhaltenes, als chinoide Form („Difuchsonyltetrahydrat") angesehenes, gelb gefärbtes Produkt von ähnlichen Eigenschaften ist wahrscheinlich ein Gemisch mit 3.3'-Difuchsonyl (Syst. Nr. 692) gewesen; vgl. die Angaben von RAMART-LUCAS, MARTYNOFF (*Bl.* [5] 8 [1941], 882) über „chinoides 4-Oxy-triphenylcarbinol".

6.6'-Dimethoxy-3.3'-bis-[α-oxy-benzhydryl]-diphenyl $C_{40}H_{34}O_4$ = $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 6.6'-Dimethoxy-3.3'-bis-[α-carboxy-benzhydryl]-diphenyl mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf 75° (BISTRZYCKI, NIEDERBERGER, *Helv.* 11, 272). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 163—164° (Zers.) bei raschem Erhitzen. In der Hitze schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, ziemlich leicht in Aceton und in Eisessig mit gelber Farbe. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure braunstichig orangefarben.

19. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-52}O_4$.

5-Oxy-3-phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-3-[α-phenyl-γ.γ-bis-(4-oxy-phenyl)-allyl]-inden oder 5-Oxy-3-phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-3-[β.β-bis-(4-oxy-phenyl)-α-benzyl-vinyl]-inden $C_{42}H_{32}O_4$, Formel I oder II (R = H).

I. R·O–(Indenring)–$C(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot O \cdot R)_2$; C=CH; $C_6H_4 \cdot O \cdot R$

II. R·O–(Indenring)–$C(C_6H_5) \cdot C{<}^{C(C_6H_4 \cdot O \cdot R)_2}_{CH_2 \cdot C_6H_5}$; C=CH; $C_6H_4 \cdot O \cdot R$

5-Methoxy-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[α-phenyl-γ.γ-bis-(4-methoxy-phenyl)-allyl]-inden oder 5-Methoxy-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[β.β-bis-

(4-methoxy-phenyl)-α-benzyl-vinyl]-inden $C_{46}H_{40}O_4$, Formel I oder II auf S. 1150 (R = CH_3). Die Konstitution ergibt sich aus der Analogie zu dimerem Triphenylallen, E II 5, 722. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzol und kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Beim Kochen von Bis-[4-methoxy-phenyl]-styryl-carbinol mit Eisessig (ZIEGLER, OCHS, *B.* **55**, 2259, 2272). — Nadeln (aus Eisessig). F: 188°. — Gibt mit Brom in Chloroform eine fuchsinrote Färbung. [BEGER]

E. Pentaoxy-Verbindungen.

1. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_5$.

1. Cyclohexanpentole-(1.2.3.4.5) $C_6H_{12}O_5 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CH(OH)}{CH(OH)\cdot CH(OH)}>CH\cdot OH$.

a) ***Rechtsdrehendes Cyclohexanpentol-(1.2.3.4.5), Quercit*** $C_6H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel (H 1186; E I 584). Zur Konfiguration vgl. KARRER, *Helv.* **9**, 116; BÖESEKEN, JULIUS, *R.* **45**, 489; KILIANI, *B.* **64** [1931], 2473; POSTERNAK, *Helv.* **15** [1932], 952; **19** [1936], 1008. — *V.* In den Samenkernen von Achras sapota L. (VAN DER HAAR, *R.* **41**, 784) und von Mimusops Elengi L. (VAN DER H., *R.* **48**, 1157). In der Rinde von Tiliacora acuminata Miers (VAN ITALLIE, STEENHAUER, *Pharm. Weekb.* **59**, 1382; *C.* **1923** I, 548). — Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 489. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 234° (VAN DER H., *R.* **41**, 784). $[\alpha]_D^{15}$: +25° (Wasser; c = 10); sehr schwer löslich in Methanol (VAN DER H., *R.* **41**, 785). — Quercit liefert bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom Kohlendioxyd (VAN DER H., *R.* **48**, 1172). Gibt mit ammoniakalischer, nicht aber mit neutraler oder basischer Bleiacetat-Lösung eine Fällung; zeigt die Liebensche Jodoform-Reaktion (VAN DER H., *R.* **41**, 786). — Identifizierung kleinster Mengen durch Mikrokrystallerzeugung: DENIGÈS, *Mikroch.* **3**, 35; *C.* **1925** II, 1782; **1926** I, 2611.

H O / OH HO \ OH, H \ H H / H, H OH (Formel)

H 1186, Z. 5 v. u. statt „Chinit" lies „Quercit".

b) ***Derivat eines Cyclohexanpentols-(1.2.3.4.5)*** $C_6H_{12}O_5$ ***von fraglicher sterischer Zugehörigkeit.***

6-Chlor-cyclohexanpentol-(1.2.3.4.5), Mesoinositmonochlorhydrin $C_6H_{11}O_5Cl = C_6H_6Cl(OH)_5$ (vgl. E I 584). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Mesoinosit mit Thionylchlorid in Pyridin (MAJIMA, SIMANUKI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 546; *C.* **1927** I, 2415). — Zersetzt sich bei 248°.

2. 1.1.3.3-Tetrakis-oxymethyl-cyclohexanol-(2) $C_{10}H_{20}O_5 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(CH_2\cdot OH)_2}{CH_2\cdot C(CH_2\cdot OH)_2}>CH\cdot OH$.

B. Aus Cyclohexanon und 5,5 Mol. Formaldehydlösung in Gegenwart von Calciumhydroxyd bei 30° (MANNICH, BROSE, *B.* **56**, 837). — Tafeln (aus Alkohol). F: 131° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, löslich in Pyridin, unlöslich in Äther, Aceton und Benzol. — Wird durch verd. Salpetersäure vollständig oxydiert. Beständig gegen siedende konzentrierte Salzsäure; spaltet bei kurzem Einleiten von Chlorwasserstoff bei 150—160° Wasser ab unter Bildung von 4-Oxy-3.5-bis-oxymethyl-3.5-trimethylen-tetrahydropyran. Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure ein braunes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver und geringe Mengen eines stark riechenden, mit Wasserdampf flüchtigen Öls. Die Einw. von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid führt zu halogenfreien amorphen Produkten. Gibt mit Borsäure stark saure Komplexverbindungen und verhindert die Fällung von Eisen(III)- und Kupfer(II)-salzen durch Alkalien. Vereinigt sich mit Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure zu 2 acetalartigen Verbindungen Formel I und II; Syst. Nr. 3009). — Schmeckt süß mit bitterem Nachgeschmack.

I: $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot CH_2}{O\cdot CH_2}>C$—CH(OH)—$C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot O}{CH_2\cdot O}>CH_2$ (Ring: H_2C—CH_2—CH_2)

II: $[H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot CH_2}{O\cdot CH_2}>C$—CH(O—)—$C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot O}{CH_2\cdot O}>CH_2]_2 CH_2$ (Ring: H_2C—CH_2—CH_2)

Pentaacetat $C_{20}H_{30}O_{10} = C_{10}H_{15}(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Beim Kochen von 1.1.3.3-Tetrakis-oxymethyl-cyclohexanol-(2) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (MANNICH, BROSE, *B.*

56, 838). — Nadeln (aus Aceton). F: 75° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser und in organischen Lösungsmitteln.

3. **5-Methyl-1.1.3.3-tetrakis-oxymethyl-cyclohexanol-(2)** $C_{11}H_{22}O_5$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot C(CH_2\cdot OH)_2 \\ CH_2\cdot C(CH_2\cdot OH)_2}>CH\cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und 5,5 Mol Formaldehyd in Wasser bei Gegenwart von Calciumhydroxyd (MANNICH, BROSE, *B.* **56**, 842). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (korr.). Löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, schwer löslich in Aceton, fast unlöslich in Chloroform und Benzol.

Pentaacetat $C_{21}H_{32}O_{10}$ = $CH_3\cdot C_{10}H_{14}(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-1.1.3.3-tetrakis-oxymethyl-cyclohexanol-(2) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (MANNICH, BROSE, *B.* **56**, 842). — Blättchen (aus Petroläther + Äther). F: 139° (korr.).

2. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. **Pentaoxybenzol** $C_6H_6O_5 = C_6H(OH)_5$.

2.4-Dioxy-1.3.5-trimercapto-benzol, 2.4.6-Trimercapto-resorcin $C_6H_6O_2S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Resorcin-trisulfonsäure-(2.4.6)-trichlorid mit Zinkstaub und Salzsäure in Aceton unter Kühlung (POLLAK, RIESS, *M.* **50**, 253, 261). — Öl. Oxydiert sich rasch zu Disulfiden oder Polysulfiden. — $Pb_3(C_6H_3O_2S_3)_2$. Gelb.

SH, OH, SH, HS, OH

2.4.6-Tris-[4-chlor-phenylmercapto]-resorcin $C_{24}H_{15}O_2Cl_3S_3$ = $(HO)_2C_6H(S\cdot C_6H_4Cl)_3$. *B.* Bei der Einw. von Resorcin auf 4.4'-Dichlor-diphenyldisulfoxyd $C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4Cl$ (Syst. Nr. 1520) in Natriumäthylat-Lösung (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1728). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158°.

2.4.6-Tris-[2.5-dichlor-phenylmercapto]-resorcin $C_{24}H_{12}O_2Cl_6S_3$ = $(HO)_2C_6H(S\cdot C_6H_3Cl_2)_3$. *B.* Bei der Einw. von Resorcin auf 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfoxyd (Syst. Nr. 1520) in Natriumäthylat-Lösung (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1728). — F: 187°.

2.4.6-Trimercapto-resorcin-pentaacetat $C_{16}H_{16}O_7S_3$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H(S\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von Resorcin-trisulfonsäure-(2.4.6)-trichlorid mit Zinkstaub, Acetanhydrid und Natriumacetat in Eisessig (POLLAK, RIESS, *M.* **50**, 262). — Krystalle (aus Benzol + Benzin oder Eisessig). Zersetzt sich bei 105—110°. Löslich in Äther.

2. **2.3.4.5.6-Pentaoxy-toluol** $C_7H_8O_5 = CH_3\cdot C_6(OH)_5$.

3.5-Dioxy-2.4.6-tris-p-tolylmercapto-toluol, 2.4.6-Tris-p-tolylmercapto-5-methyl-resorcin $C_{28}H_{26}O_2S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Orcin auf Di-p-tolyl-disulfoxyd (Syst. Nr. 1521) in Natriumäthylat-Lösung (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1728). — F: 143°.

CH_3, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot S$, $S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, HO, OH, $S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

3. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_5$.

1. **1.2.4.5.8-Pentaoxy-naphthalin** $C_{10}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

HO, OH, OH, HO, OH

1.2.4.5.8-Pentaacetoxy-naphthalin $C_{20}H_{18}O_{10}$ = $C_{10}H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. Diese Konstitution kommt der H 1189 als Pentaacetat des 1.2.4.5.6 (oder 1.2.4.7.8)-Pentaoxy-naphthalins beschriebenen Verbindung zu (DIMROTH, ROOS, *A.* **456**, 181, 191). — Zur Bildung durch Behandlung von Naphthazarindiacetat mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure nach THIELE, WINTER (*A.* **311**, 348) vgl. D., R., *A.* **456**, 191. — Liefert bei der Oxydation mit Luft in alkoh. Kalilauge Naphthopurpurin (Syst. Nr. 827) (D., R.).

2. **1.3.4.5.8-Pentaoxy-2-methyl-naphthalin** $C_{11}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Oxydroseron (Syst. Nr. 827) mit Zinn(II)-chlorid in Alkohol oder Eisessig + Salzsäure (RENNIE, *Soc.* **51** [1887], 375; vgl. MACBETH, PRICE, WINZOR, *Soc.* **1935**, 326; M., W., *Soc.* **1935**, 334; W., *Soc.* **1935**, 336). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol).

HO, OH, CH_3, OH, HO, OH

F: 215—217° (R., *Soc.* **51**, 375). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Schwefelkohlenstoff (R.). — Ist in trocknem Zustand beständig, färbt sich an der Luft in Wasser oder Alkohol allmählich, in Alkalilaugen rascher tief violettrot (R., *Soc.* **51**, 375). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid entstehen geringe Mengen eines bei 204—205° schmelzenden Acetylderivats (R., *Soc.* **63** [1893], 1087).

4. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_5$.

1. Pentaoxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_5$.

1. ***2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-diphenylmethan*** $C_{13}H_{12}O_5$, Formel I.

2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-benzhydrylchlorid $C_{18}H_{21}O_5Cl = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-benzhydrol (H **6**, 1203) mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (NIERENSTEIN, *Soc.* **117**, 978). — Nadeln (aus Benzol). F: 69°.

I. HO·C₆H₃(OH)·CH₂·C₆H₂(OH)₂·OH II. HO·C₆H₄·CH(OH)·C₆H₂(OH)₂·OH

2. ***2.4.5.4'.α-Pentaoxy-diphenylmethan, 2.4.5.4'-Tetraoxy-benzhydrol*** $C_{13}H_{12}O_5$, Formel II.

2.4.5.4'-Tetramethoxy-benzhydrol $C_{17}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$ (H 1190). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig unter Kühlung 5-Nitro-oxyhydrochinon-trimethyläther (SZÉKI, *B.* **62**, 1374). Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von 2.4.5.4'-Tetramethoxy-benzhydrol und Oxyhydrochinontrimethyläther mit Chlorwasserstoff erhält man 2.4.5.2'.4'.5'.4''-Heptamethoxy-triphenylmethan (Sz., *B.* **56**, 2468).

2. Methyl-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol $C_{14}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot C(OH)[C_6H_3(OH)_2]_2$.

Methyl-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol $C_{18}H_{22}O_5 = CH_3 \cdot C(OH)[C_6H_3(O \cdot CH_3)_2]_2$ (E I 585). Zur Bildung aus 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon und Methylmagnesiumjodid vgl. VANZETTI, *G.* **57**, 170.

3. Pentaoxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_5$.

1. ***2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-dibenzylmethan*** $C_{15}H_{16}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$.

2-Oxy-4.6.3'.4'-tetramethoxy-dibenzylmethan $C_{19}H_{24}O_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FREUDENBERG, COHN, *B.* **56**, 2127, 2128. — *B.* Bei der Reduktion von d-Catechin-tetramethyläther oder l-Epicatechin-tetramethyläther mit Natrium und Alkohol; Reinigung über den 4-Nitro-benzoesäureester (FREUDENBERG, COHN, *B.* **56**, 2129; vgl. auch NIERENSTEIN, *Soc.* **117**, 1154; HAZLETON, N., *Am. Soc.* **46**, 2101). — Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 89—90° (FR., C.). Leicht löslich in Aceton, Äthylacetat, Benzol, Alkohol, Methanol, Äther und Eisessig, schwer in kaltem Tetrachlorkohlenstoff und heißem Petroläther (FR., C.). Wird durch konz. Schwefelsäure hellgelb gefärbt (FR., C.). — Über eine durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung erhaltene Verbindung $C_{18}H_{20}O_7$(?) (Nadeln mit 1 H_2O; schmilzt wasserhaltig bei 168—169°, wasserfrei bei 172—173° [Zers.]) vgl. N., *Soc.* **117**, 1155; *Am. Soc.* **48**, 1967.

CH₃·O(CH₃·O)C₆H₃·[CH₂]₃·C₆H₂(OH)(O·CH₃)·O·CH₃

2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-dibenzylmethan $C_{20}H_{26}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. Diese Konstitution kommt der H 1190 als Pentamethyläther des 2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-3-äthyl-diphenylmethans beschriebenen Verbindung von v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **40** [1907], 722 zu (FREUDENBERG, *B.* **53**, 1422; **55**, 1940; FR., BÖHME, BECKENDORF, *B.* **54**, 1208). — *B.* Durch Reduktion von methyliertem Acacatechin (Gemenge von dl-Catechin und wenig l-Catechin) mit Natrium und Alkohol und erneute Methylierung (FREUDENBERG, BÖHME, BECKENDORF, *B.* **54**, 1208). Bei der Reduktion von [2.4.6-Trimethoxy-phenyl]-[3.4-dimethoxy-β-phenäthyl]-keton mit Natrium und siedendem Alkohol (NIERENSTEIN, *Soc.* **117**, 977). Durch Hydrierung von [2.4.6-Trimethoxy-phenyl]-[3.4-dimethoxy-styryl]-keton bei Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (FR., *B.* **53**, 1426). —

Prismen (aus Methanol oder Ameisensäure). Monoklin prismatisch (STEINMETZ, *B.* **64**, 1208). F: 87—88° (korr.) (FR., Bö., BECK.), 87—88° (N.). Destilliert im Hochvakuum unzersetzt bei ca. 350° (FR.). Leicht löslich in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylacetat, Dichloräthylen und Tetralin, sehr schwer in kaltem Ligroin, Methanol, Alkohol, Äther, Propylalkohol und Isoamylalkohol (FR.). — Über eine durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung erhaltene Verbindung $C_{19}H_{22}O_7$(?) (Nadeln, F: 150—151°) vgl. NIERENSTEIN, *Soc.* **117**, 977; *Am. Soc.* **48**, 1974.

2.4.3′.4′-Tetramethoxy-6-äthoxy-dibenzylmethan $C_{21}H_{28}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot C_2H_5)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei allmählicher Einw. von Diäthylsulfat und 50%iger Kalilauge auf 2-Oxy-4.6.3′.4′-tetramethoxy-dibenzylmethan oder dessen 4-Nitro-benzoat in alkoh. Lösung (FREUDENBERG, COHN, *B.* **56**, 2129). Beim Erhitzen von 2-Oxy-4.6.3′.4′-tetramethoxy-dibenzylmethan mit Äthyljodid und Silberoxyd in Äther (HAZLETON, NIERENSTEIN, *Am. Soc.* **46**, 2104; vgl. FR., C.). Bei der Hydrierung von [2.4-Dimethoxy-6-äthoxy-phenyl]-[3.4-dimethoxy-styryl]-keton bei Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (FR., C.). — Krystalle (aus Methanol). F: 49—50° (FR., C.; H., N.). Leicht löslich in Aceton, Äthylacetat, Eisessig, Alkohol, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, heißem Methanol und heißem Petroläther (FR., C.). — Über eine durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung erhaltene Verbindung $C_{20}H_{24}O_7$(?) (Nadeln; F: 136—137° [Zers.]) vgl. HAZLETON, NIERENSTEIN, *Am. Soc.* **46**, 2104.

2. ***2-[3.4-Dioxy-phenyl]-1-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan, 3.4.2′.4′.6′-Pentaoxy-α-methyl-dibenzyl*** $C_{15}H_{16}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-1-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan, 3.4.2′.4′.6′-Pentamethoxy-α-methyl-dibenzyl $C_{20}H_{26}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. Zur Konstitution vgl. FREUDENBERG, HARDER, *A.* **451**, 215. — *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat und 50%iger Kalilauge auf eine methylalkoholische Lösung von 2-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-1-[4.6-dimethoxy-2-(4-nitro-benzoyloxy)-phenyl]-propan (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, WENNER, *A.* **442**, 321). Bei der Reduktion von 2-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-1-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propen-(1) (S. 1155) mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad (FR., H., *A.* **451**, 220). — Nadeln (aus Methanol). Wahrscheinlich monoklin (ERDMANNSDÖRFER, *A.* **451**, 221). F: 104—105° (FR., F., W.; FR., H.).

3. ***1-[3.4-Dioxy-phenyl]-2-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.6.3′.4′-Pentaoxy-α-methyl-dibenzyl*** $C_{15}H_{16}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_2(OH)_3$.

1-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-2-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan, 2.4.6.3′.4′-Pentamethoxy-α-methyl-dibenzyl $C_{20}H_{26}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Hydrierung von 1-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-2-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propen-(1) bei Gegenwart von Platin in Eisessig (FREUDENBERG, CARRARA, COHN, *A.* **446**, 92; CA., Co., *G.* **56**, 146). — Tafeln (aus Methanol). F: 65—66°.

4. ***2.4.6.3′.4′-Pentaoxy-α-äthyl-diphenylmethan, 1-[3.4-Dioxy-phenyl]-1-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan*** $C_{15}H_{16}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.4.6.3′.4′-Pentamethoxy-α-äthyl-diphenylmethan, 3.4.2′.4′.6′-Pentamethoxy-α.α-diphenyl-propan $C_{20}H_{26}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei der Reduktion von Chlormethyl-[2.4.6.3′.4′-pentamethoxy-benzhydryl]-keton mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad (NIERENSTEIN, *Soc.* **117**, 1153). — Nadeln (aus Alkohol). Krystallographisches: BARKER, *Soc.* **121**, 607. F: 83—84° (N.).

5. ***2.4.6.3′.4′-Pentaoxy-3-äthyl-diphenylmethan*** $C_{15}H_{16}O_5$, s. nebenstehende Formel.

HO · C₆ ring · CH₂ · C₆ ring · OH (Formel: HO, HO; HO, C₂H₅; HO)

2.4.6.3′.4′-Pentamethoxy-3-äthyl-diphenylmethan $C_{20}H_{26}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H(C_2H_5)(O\cdot CH_3)_3$ (H 1190). Die von v. KOSTANECKI, LAMPE (*B.* **40** [1907], 722) so formulierte Verbindung wird als 2.4.6.3′.4′-Pentamethoxy-dibenzylmethan (S. 1153) erkannt (FREUDENBERG, *B.* **53**, 1422; **55**, 1940; FR., BÖHME, BECKENDORF, *B.* **54**, 1208). — *B.* 2.4.6.3′.4′-Pentamethoxy-3-äthyl-diphenylmethan entsteht bei der Reduktion von 2.4.6.3′.4′-Pentamethoxy-3-äthyl-benzhydrol (S. 1162) mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad (NIERENSTEIN, *Soc.* **117**, 975). Durch Reduktion von 4.6-Dimethoxy-5-[α-oxy-3.4-dimethoxy-benzyl]-cumaran mit Natrium und Alkohol und nachfolgende Methylierung mit Dimethylsulfat (DEAN, NIERENSTEIN, *Am. Soc.* **46**, 2803). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 91—92° (N.; D., N.). Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (N.). Die alkoh. Lösung zeigt eine schwache blaue Fluorescenz (N.). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 2.4.6.3′.4′-Pentamethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(3) (N.; D., N.).

4. **1.4.5.8-Tetraoxy-2-[α-oxy-δ-methyl-γ-pentenyl]-naphthalin, Dihydroshikonin** $C_{16}H_{18}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$(OH)_2C_{10}H_2(OH)_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$

Dihydroshikonin-pentaacetat $C_{26}H_{28}O_{10}$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_4C_{10}H_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. BROCKMANN, *A.* **521** [1936], 9. — *B.* Durch vorsichtiges Erwärmen von Shikonin (Syst. Nr. 828) mit Zinkstaub, Acetanhydrid und Natriumacetat (MAJIMA, KURODA, *Acta phytoch.* 1, 53; *C.* **1922** III, 677). — Krystalle mit $1H_2O$(?) (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 90° (M., K.). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Äther und Tetrachlorkohlenstoff (M., K.). Löst sich in Alkalien mit blauer Farbe; beim Ansäuern entsteht ein roter Niederschlag (M., K.).

Bromdihydroshikonin-pentaacetat $C_{26}H_{27}O_{10}Br$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_4C_{10}H_2Br\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$(?). Krystalle mit $1 H_2O$. F: 123° (MAJIMA, KURODA, *Acta phytoch.* 1, 54; *C.* **1922** III, 677).

5. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_5$.

Pentaoxy-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_5$.

1. ***2-[3.4-Dioxy-phenyl]-1-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propen-(1), 3.4.2'.4'.6'-Pentaoxy-α-methyl-stilben*** $C_{15}H_{14}O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-1-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propen-(1), 3.4.2'.4'.6'-Pentamethoxy-α-methyl-stilben $C_{20}H_{24}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf [3.4-Dimethoxy-phenyl]-[2.4.6-trimethoxy-benzyl]-keton in Benzol + Äther und Destillation des Reaktionsprodukts unter 1 mm Druck (FREUDENBERG, HARDER, *A.* **451**, 219). — Ist dimorph; krystallisiert aus Methanol vollständig oder fast vollständig in Nadeln vom Schmelzpunkt 89—90°, aus Alkohol + konz. Salzsäure vollständig in Blättchen vom Schmelzpunkt 101°; beide Formen sind nebeneinander beständig. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-1-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan.

2. ***1-[3.4-Dioxy-phenyl]-2-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propen-(1), 2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-α-methyl-stilben*** $C_{15}H_{14}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_2(OH)_3$.

1-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-2-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propen-(1), 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-α-methyl-stilben $C_{20}H_{24}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* In geringer Ausbeute bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf [2.4.6-Trimethoxy-phenyl]-[3.4-dimethoxy-benzyl]-keton in Benzol + Äther und folgenden Destillation des Reaktionsprodukts unter 1 mm Druck (FREUDENBERG, CARRARA, COHN, *A.* **446**, 92; CA., Co., *G.* **56**, 145). — Blättchen (aus Isoamylalkohol oder Methanol). F: 87,5—88,5° (FR., CA., Co.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Eisessig 1-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-2-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan (FR., CA., Co.; CA., Co.).

6. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_5$.

1.2.6.7.10-Pentaoxy-anthracen, 2.3.5.6-Tetraoxy-anthranol-(9) $C_{14}H_{10}O_5$, Formel I.

I. (HO)₂ / OH / OH / OH anthracene formula — II. CH₃·O / CH₃·O / O·CH₃ / O·CH₃ / O·CO·CH₃ anthracene formula

1.2.6.7-Tetramethoxy-10-acetoxy-anthracen, [2.3.5.6-Tetramethoxy-anthranyl-(9)]-acetat $C_{20}H_{20}O_6$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 2.3.5.6-Tetramethoxy-anthron-(9) (Syst. Nr. 829) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BISTRZYCKI, KRAUER, *Helv.* **6**, 768). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 183—184°. In der Siedehitze leicht löslich in Chloroform, mäßig in Benzol, ziemlich schwer in Eisessig, schwer in Alkohol; die Lösungen fluorescieren blau. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braungelb.

7. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_5$.

1.4-Dioxy-2-[3.4.5-trioxy-phenyl]-naphthalin, Pyrogallyl-α-naphthohydrochinon $C_{16}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der von BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER (*B.* **30**, 1464, 2565) als 1.4-Dioxy-2-[2.3-dioxy-phenoxy]-naphthalin (H **6**, 1132) aufgefaßten Verbindung zu (PUMMERER, HUPPMANN, *B.* **60**, 1443). — *B.* Bei gelindem Erwärmen von Naphthochinon-(1.4) mit Pyrogallol und etwas Schwefelsäure in Eisessig in CO_2-Atmosphäre (PUMMERER, HUPPMANN, *B.* **60**, 1449). — Nadeln (aus Eisessig). F: 245° (P., H.). Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Wasser (P., H.). Löst sich in Natronlauge mit grüner Farbe; die schäumende Löung wird bald mißfarben (P., H.). — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft; wird durch Chinon zu 2-[3.4.5-Trioxy-phenyl]-naphthochinon-(1.4) oxydiert (P., H.).

OH OH OH OH OH

1.4-Diacetoxy-2-[3.4.5-triacetoxy-phenyl]-naphthalin $C_{26}H_{22}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_{10}H_5 \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ (H 1133 als 2-[2.3-Diacetoxy-phenoxy]-1.4-diacetoxy-naphthalin beschrieben; zur Konstitution vgl. PUMMERER, HUPPMANN, *B.* **60**, 1443). — *B.* Durch Acetylierung von 1.4-Dioxy-2-[3.4.5-trioxy-phenyl]-naphthalin mit Acetanhydrid und Pyridin oder mit Acetanhydrid und etwas Zinkstaub in Eisessig (PUMMERER, HUPPMANN, *B.* **60**, 1449). — Nadeln (aus Eisessig). F: 167°. Schwer löslich in Eisessig, Äthylacetat und Alkohol.

8. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_5$.

1. Pentaoxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_5$.

1. ***2.4.2'.4'.2''-Pentaoxy-triphenylmethan*** $C_{19}H_{16}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$.

2.4.2'.4'.2''-Pentamethoxy-triphenylchlormethan, 2.4.2'.4'.2''-Pentamethoxy-tritylchlorid $C_{24}H_{25}O_5Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CCl[C_6H_3(O \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 2.4.2'.4'.2''-Pentamethoxy-triphenylcarbinol und konz. Salzsäure (LUND, *Am. Soc.* **49**, 1348). — Absorptionsspektrum in 50%igem wäßrigem Aceton im sichtbaren Gebiet und im Ultraviolett: L., *Am. Soc.* **49**, 1357.

2. ***2.4.2'.2''-Tetraoxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2$.

2.4.2'.2''-Tetramethoxy-triphenylcarbinol $C_{23}H_{24}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von 2-Methoxy-phenylmagnesiumjodid auf 2.4-Dimethoxy-benzoesäure-methylester in Äther (LUND, *Am. Soc.* **49**, 1348). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122°. Elektrische Leitfähigkeit des Sulfats in Aceton bei 25°: L., *Am. Soc.* **49**, 1355. Relative Basizität: L., *Am. Soc.* **49**, 1354.

3. ***2.4.4'.4''-Tetraoxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2$.

2.4.4'.4''-Tetramethoxy-triphenylcarbinol $C_{23}H_{24}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von 4-Methoxy-phenylmagnesiumjodid auf 2.4-Dimethoxy-benzoesäure-methylester in Äther (LUND, *Am. Soc.* **49**, 1348). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111°. Absorptionsspektrum von Salzen im sichtbaren Gebiet in 50%igem wäßrigem Aceton: L., *Am. Soc.* **49**, 1358; daraus abgeleitete relative Basizität: L., *Am. Soc.* **49**, 1354.

4. ***2.4.2'.4'-Tetraoxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_3(OH)_2]_2$.

2.4.2'.4'-Tetramethoxy-triphenylcarbinol $C_{23}H_{24}O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_3(O \cdot CH_3)_2]_2$ (E I 587). *B.* Bei der Einw. von 2.4-Dimethoxy-phenylmagnesiumjodid auf Benzoesäure-methylester in Äther (LUND, *Am. Soc.* **49**, 1348). — F: 137°. Absorptionsspektrum von Salzen in 50%igem wäßrigem Aceton im sichtbaren Gebiet: L., *Am. Soc.* **49**, 1359; daraus abgeleitete relative Basizität: L., *Am. Soc.* **49**, 1354. Elektrische Leitfähigkeit des Sulfats in Aceton bei 25°: L., *Am. Soc.* **49**, 1355.

2. Tris-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol $C_{20}H_{18}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2$.

Tris-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol, Tri-p-anisyl-glykol $C_{23}H_{24}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Anisoin mit 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther (ORECHOW, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **29**, 458). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177°. Leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv rotvioletter Farbe. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure Tris-[4-methoxy-phenyl]-acetaldehyd (O., T., *C. r.* **171**, 475; *Bl.* [4] **29**, 458).

9. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_5$.

[2.4-Dioxy-phenyl]-[2.4.5-trioxy-phenyl]-naphthyl-(1)-methan $C_{23}H_{18}O_5$, s. nebenstehende Formel.

[2.4-Dimethoxy-phenyl]-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-naphthyl-(1)-methan $C_{28}H_{28}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(C_{10}H_7)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei der Kondensation von Resorcindimethyläther mit [2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol in Eisessig bei Gegenwart von Chlorwasserstoff (SZÉKI, *Acta chem. Szeged* **2**, Nr. 1, S. 8; *C.* **1926** I, 1984). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Färbt sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure violett.

F. Hexaoxy-Verbindungen.

1. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_6$.

1. Cyclohexanhexole $C_6H_{12}O_6 = HO\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(OH)\cdot CH(OH)\\CH(OH)\cdot CH(OH)\end{smallmatrix}>CH\cdot OH$. Kurze zusammenfassende Übersicht über die derzeitige Kenntnis der Cyclohexanhexole, insbesondere deren Konfiguration: PLOETZ, *Chemie* **56** [1943], 231.

a) ***Rechtsdrehender Inosit, d-Inosit*** $C_6H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel (H 1192). Zur Konfiguration vgl. POSTERNAK, *Helv.* **19** [1936], 1008.

Monomethyläther, Pinit $C_7H_{14}O_6 = C_6H_6(OH)_5\cdot O\cdot CH_3$ (H 1193; E I 587). *V.* Im Manna aus dem Stamm des Johannisbrotbaums (Ceratonia siliqua L.) (CHARAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **4**, 599; *C.* **1924** II, 347). Im Kernholz von Sequoia sempervirens (SHERRARD, KURTH, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 722; *C.* **1928** II, 1105). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185° (SH., K.). — Ist ebenso süß wie Rohrzucker (SH., K.).

b) ***Linksdrehender Inosit, l-Inosit*** $C_6H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel (H 1193; E I 587). Zur Konfiguration vgl. POSTERNAK, *Helv.* **19** [1936], 1008. — *V.* Findet sich anscheinend im Milchsaft von Sonchus arvensis L. (STERN, ZELLNER, *M.* **46**, 468).

Monomethyläther, Quebrachit $C_7H_{14}O_6 = C_6H_6(OH)_5\cdot O\cdot CH_3$ (H 1193; E I 587). *V.* In den Blütenköpfen von Artemisia afra Jacq. (GOODSON, *Biochem. J.* **16**, 492). Zum Vorkommen im Milchsaft von Hevea brasiliensis vgl. noch SPOON, *Arch. Rubbercult. Nederl.-Indië* **9**, 347; *C.* **1926** I, 2058; WHITBY, DOLID, YORSTON, *Soc.* **1926**, 1451; zur Isolierung daraus vgl. CONTARDI, *Ann. Chim. applic.* **14**, 285; *C.* **1925** I, 533; LEVI, *G.* **59**, 550. — Krystalle (aus Aceton). Rhombisch (GRAHAM, *Soc.* **1926**, 1452). F: 194° (korr.) (GOO.), 191° (C.), 190° (WH., D., Y.), 187° (L.). $[\alpha]_D^{20}$: —80,3° (Wasser, c = 2) (WH., D., Y.). Piezoelektrisches Verhalten: LUCAS, *C. r.* **178**, 1891. — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,5) Leukonsäure (C.).

Quebrachit-pentaacetat $C_{17}H_{24}O_{11} = C_6H_6(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Aus Quebrachit bei der Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin (GOODSON, *Biochem. J.* **16**, 493) oder beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 150° (CONTARDI, *Ann. Chim. applic.* **14**, 287; *C.* **1925** I, 533). — Nadeln (aus Eisessig oder Äthylacetat). F: 91° (C.), 94—95° (G.). $[\alpha]_D^{16}$: —16,8° (Chloroform; p = 4) (C.). Löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol (C.).

Quebrachit-pentaisovalerianat $C_{32}H_{54}O_{11} = C_6H_6(O\cdot CH_3)[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_5$. *B.* Beim Kochen von Quebrachit mit Isovalerylchlorid (LEVI, *G.* **59**, 551). — Flüssigkeit.

Quebrachit-pentalaurinat $C_{67}H_{124}O_{11} = C_6H_6(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3)_5$. *B.* Beim Erhitzen von Quebrachit mit Lauroylchlorid im Vakuum auf 120—160° (LEVI, *G.* **59**, 551). — Krystalle (aus Alkohol). F: 32°.

Quebrachit-pentapalmitat $C_{87}H_{164}O_{11} = C_6H_6(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3)_5$. *B.* Beim Erhitzen von Quebrachit mit Palmitoylchlorid im Vakuum auf 120—160° (LEVI, *G.* **59**, 551). — Krystalle (aus Alkohol). F: 58°.

Quebrachit-pentaphosphorsäure $C_7H_{19}O_{21}P_5 = C_6H_6(O\cdot CH_3)[O\cdot PO(OH)_2]_5$. *B.* Beim Erhitzen von Quebrachit oder Quebrachit-pentaacetat mit wasserfreier Phosphorsäure

unter vermindertem Druck in inerter Atmosphäre auf ca. 150° (CONTARDI, *Ann. Chim. applic.* **14**, 287; *C.* **1925** I, 533). — $[\alpha]_D^{15}$: —23,3° (Wasser; p = 14). — $Ba_5C_7H_9O_{21}P_5 + 5H_2O$. Verliert das Krystallwasser ziemlich leicht.

[l-Inosit]-hexaphosphorsäure $C_6H_{18}O_{24}P_6 = C_6H_6[O \cdot PO(OH)_2]_6$. *B.* Beim Erhitzen von l-Inosit mit wasserfreier Phosphorsäure unter vermindertem Druck in inerter Atmosphäre auf ca. 150° (CONTARDI, *Ann. Chim. applic.* **14**, 288; *C.* **1925** I, 533). — α_D^{15}: —5,20° (l = 20 cm). — $Ba_6C_6H_6O_{24}P_6 + 3H_2O$. [TREWENDT]

c) ***Inaktiver, nicht spaltbarer Inosit, Mesoinosit,*** Bios I $C_6H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel (H 1194; E I 588). Zur Konfiguration vgl. DANGSCHAT, *Naturwiss.* **30**, 146; *C.* **1942** II, 2262; POSTERNAK, *Helv.* **25** [1942], 748. — *V.* Im Maispollen (ANDERSON, KULP, *J. biol. Chem.* **50**, 446). In Brombeerblättern (FRANZEN, KEYSSNER, *H.* **129**, 318; SANDO, *J. biol. Chem.* **68**, 403). Im alkoh. Extrakt aus Capsella bursa pastoris (ZECHMEISTER, SZÉCSI, *B.* **54**, 172). In den Blüten von Cornus florida (SANDO, *J. biol. Chem.* **68**, 403). In den Milchsäften von Taraxacum officinale Wigg., Lactuca sativa L., Sonchus asper L., Tragopogon pratensis L., Cichorium endivia L. und Scorzonera hispanica L. (ZELLNER, *M.* **47**, 688, 690, 693, 695, 702). — In Ziegen- und Eselsmuskel (PRYDE, WATERS, *Biochem. J.* **23**, 577). Im Stierhoden (MORINAKA, *H.* **124**, 265). Gehalt im Herzmuskel des Schweines in Ruhe und nach Inkubation in Gegenwart von Chloroform sowie in Dinatriumphosphat-Lösung: BOYLAND, *Biochem. J.* **22**, 378. Der Mesoinosit-Gehalt von Rattengewebe und Rattenharn erfährt bei mesoinositfreier Ernährung keine Veränderung (NEEDHAM, *Biochem. J.* **18**, 893, 895). Mesoinosit-Gehalt von Hühnereiern und Einfluß von Glucose auf die Änderungen des Mesoinosit-Gehalts während der Bebrütung: N., *Biochem. J.* **18**, 1372, 1377. Vgl. a. Vorkommen von Phosphorsäureestern des Inosits, S. 1159, 1160.

B. Beim Erhitzen von Sequoyit (S. 1159) mit Jodwasserstoffsäure (SHERRARD, KURTH, *Am. Soc.* **51**, 3140, 3141). Beim Erhitzen von linksdrehender Mesoinosit-tetraphosphorsäure (S. 1159) mit Wasser (S. POSTERNAK, TH. POSTERNAK, *C. r.* **186**, 263) oder mit verd. Schwefelsäure (P., P., *Helv.* **12**, 1173) auf 130°. — Darstellung durch Hydrolyse von Phytin mit verd. Schwefelsäure: CONTARDI, *G.* **51** I, 124; NEEDHAM, *Biochem. J.* **17**, 426; MOLDAWSKI, *C.* **1926** I, 640. Isolierung aus Teestaub: EASTCOTT, *J. phys. Chem.* **32**, 1104; vgl. SIMS, *C.* **1925** I, 1410.

Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 488. F: 228° (unkorr.) (SHIMIZU, *Bio. Z.* **117**, 253), 224—225° (SANDO, *J. biol. Chem.* **68**, 403), 224° (PFANSTIEHL, BLACK, *J. ind. Eng. Chem.* **13** [1921], 686). Mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und 79°: 0,305 cal/g (PADOA, *G.* **52** II, 203).

Mesoinosit gibt bei der elektrolytischen Oxydation an Platin-Anoden in 20%iger Schwefelsäure Leukonsäure und geringe Mengen Oxalsäure (CONTARDI, *G.* **51** I, 120); diese Verbindungen entstehen auch bei der Oxydation mit Salpetersäure [1]) auf dem Wasserbad (C., *G.* **51** I, 123). Über induzierte Oxydation durch Sauerstoff in Gegenwart von Na_2SO_3 vgl. JORISSEN, BELINFANTE, *R.* **48**, 722. Gibt bei der Oxydation mit der 2,15 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat in kalter verdünnter Natronlauge hauptsächlich Alloschleimsäure, neben Oxalsäure, dl-Zuckersäure und einer nicht isolierten Trioxyglutarsäure; bei Anwendung der 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat erhält man dl-Weinsäure, dl-Zuckersäure und andere Produkte (POSTERNAK, POSTERNAK, *Helv.* **12**, 1168, 1178, 1180; vgl. P., P., *C. r.* **188**, 1297). Reduziert alkal. Kaliumquecksilberjodid-Lösung bei 100° unter Bildung von metallischem Quecksilber (FLEURY, MARQUE, *C. r.* **188**, 1686). Verändert sich nicht beim Kochen mit Thionylchlorid; beim Behandeln mit Thionylchlorid und Pyridin und nachfolgenden Verseifen mit Sodalösung erhält man Mesoinositmonochlorhydrin (S. 1151), Mesoinositdichlorhydrin vom Schmelzpunkt 186—187° (S. 1117) und andere Produkte (MAJIMA, SIMANUKI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 546; *C.* **1927** I, 2415).

Über Bildung von Milchsäure aus Mesoinosit durch Einw. von Schweineherzmuskel vgl. BOYLAND, *Biochem. J.* **22**, 378. Bei der Vergärung von Mesoinosit durch Bac. lactis aerogenes entstehen unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Wasserstoff Äthylalkohol, Bernsteinsäure und Essigsäure und geringe Mengen Milchsäure und Ameisensäure (HARDEN bei HEWITT, STEABBEN, *Biochem. J.* **15**, 665); fügt man Calciumsulfit zu, so bilden sich Acetaldehyd, Milchsäure und Bernsteinsäure (KUMAGAWA, *Bio. Z.* **131**, 159). Über Vergärbarkeit von Mesoinosit durch Bakterien vgl. WAGNER, *Z. Hyg. Inf.-Kr.* **90**, 54; *C.* **1920** III, 100; GYÖRGY, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [I] **84** [1920], 329; HEES, TROPP, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [I] **100**, 279, 281; *C.* **1927** I, 760. Vergärung durch Bakterien und durch Monilia-Arten: CASTELLANI, TAYLOR, *Biochem. J.* **16**, 657.

[1]) Im Original ist offenbar irrtümlich 1,7 als Dichte der verwendeten Salpetersäure angegeben.

Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1321. Über den Einfluß von Mesoinosit auf das Wachstum von Hefe vgl. z. B. EASTCOTT, *J. phys. Chem.* **32**, 1100, 1104, 1107; WILLIAMS, WARNER, ROEHM, *Am. Soc.* **51**, 2769; vgl. a. DE SOUZA, MCCALLUM, *J. biol. Chem.* **44**, 113; MACDONALD, McC., *J. biol. Chem.* **45**, 307; EDDY, Mitarb., *J. biol. Chem.* **47**, 249; FULMER, NELSON, *J. biol. Chem.* **51**, 77; FULMER, DUECKER, NELSON, *Am. Soc.* **46**, 725; EDDY, KERR, WILLIAMS, *Am. Soc.* **46**, 2849, 2851; LUCAS, *C.* **1924** I, 2376; EASTCOTT, *C.* **1924** I, 2377; PESKETT, *Biochem. J.* **19**, 464, 474.

Mikrochemischer Nachweis durch Krystallisation aus Wasser: DENIGÈS, *Mikroch.* **3**, 33; *C.* **1925** II, 1782; **1926** I, 2611. Fällung mit Kupfersulfat in Gegenwart von Natronlauge oder Barytwasser: FLEURY, AMBERT, *C. r.* **189**, 1285. Quantitative Bestimmung von Mesoinosit in Geweben durch Extraktion mit Aceton, Fällung mit basischem Bleiacetat, Zerlegung des Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff, Fällung mit Alkohol, Auflösen in Wasser und mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der Lösung: NEEDHAM, *Biochem. J.* **17**, 426, 431.

Mesoinosit-monomethyläther vom Schmelzpunkt 234—235°, Sequoyit $C_7H_{14}O_6 = (HO)_5C_6H_6\cdot O\cdot CH_3$. *V.* Im Kernholz von Sequoia sempervirens (SHERRARD, KURTH, *Am. Soc.* **51**, 3139; vgl. SH., K., *Ind. Eng. Chem.* **20**, 723; *C.* **1928** II, 1105). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 234—235° (unkorr.). Optisch inaktiv. Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich allmählich in kalter konzentrierter Schwefelsäure. — Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure Oxalsäure. Liefert bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure Mesoinosit und Methyljodid. — Schmeckt süß.

Sequoyit-pentaacetat $C_{17}H_{24}O_{11} = C_6H_6(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Beim Kochen von Sequoyit mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SHERRARD, KURTH, *Am. Soc.* **51**, 3140). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Mesoinosit-hexaacetat $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$ (H 1196; E I 589). Tafeln (aus 70%igem Alkohol). F: 215° (MIYAKE, *J. Biochem. Tokyo* **2** [1922], 27), 214,5—215° (SANDO, *J. biol. Chem.* **68**, 404, 406), 212° (MORINAKA, *H.* **124**, 266).

Mesoinosit-hexaisovalerianat $C_{36}H_{60}O_{12} = C_6H_6[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_6$. *B.* Aus Mesoinosit und Isovalerylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Chloroform bei —10° bis —15° (MOLDAWSKI, *Ukr. chemič. Ž.* **1**, 411; *C.* **1926** I, 640). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (SSAWITSCH-SABLOZKI, *Ukr. chemič. Ž.* **1**, 412). F: 151° (LEVI, *G.* **59**, 551), 137° (M.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Aceton, Essigester und heißem Alkohol, schwerer in Petroläther (M.).

Mesoinosit-hexapalmitat $C_{102}H_{192}O_{12} = C_6H_6(O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3)_6$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MOLDAWSKI, *C.* **1926** I, 640). — Krystalle (aus Aceton oder Petroläther). F: 83° (LEVI, *G.* **59**, 551), 75° (M.). Leicht löslich in Chloroform, heißem Aceton und Petroläther, schwer in Äther und Benzol (M.).

Hexacarbäthoxymesoinosit, Mesoinosit-hexakis-kohlensäureäthylester $C_{24}H_{36}O_{18} = C_6H_6(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_6$. *B.* Aus Mesoinosit und Chlorameisensäureäthylester bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform bei —15° (MOLDAWSKI, *C.* **1926** I, 640). — Krystalle (aus Methanol). F: 131—135°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Pyridin, Essigester, heißem Methanol und Alkohol, schwer in Äther und Petroläther.

Mesoinosit-monophosphorsäure $C_6H_{13}O_9P = (HO)_5C_6H_6\cdot O\cdot PO(OH)_2$ (E I 590). Zur Bildung durch enzymatische Spaltung von Phytin vgl. S. POSTERNAK, TH. POSTERNAK, *Helv.* **12**, 1174. — Krystallisiert beim Eindunsten der wäßr. Lösung im Vakuum über Schwefelsäure in Nadeln. — $BaC_6H_{11}O_9P + 4H_2O$.

Linksdrehende Mesoinosit-diphosphorsäure $C_6H_{14}O_{12}P_2 = (HO)_4C_6H_6[O\cdot PO(OH)_2]_2$. *B.* Neben Mesoinosit-monophosphorsäure und linksdrehender Mesoinosit-triphosphorsäure bei der Spaltung von Phytinsäure durch ein in Weizenkleie enthaltenes Enzym (S. POSTERNAK, TH. POSTERNAK, *Helv.* **12**, 1174, 1176; vgl. ANDERSON, *J. biol. Chem.* **20**, 475). — $[\alpha]_D^{16}$: —6,0° (freie Säure in Wasser; c = 4), —10,5° (Natriumsalz in Wasser; c = 2, ber. auf freie Säure) (P., P.). — $BaC_6H_{12}O_{12}P_2 + H_2O$ (P., P.)

Linksdrehende Mesoinosit-triphosphorsäure $C_6H_{15}O_{15}P_3 = (HO)_3C_6H_6[O\cdot PO(OH)_2]_3$ (Inosittriphosphorsäure von Anderson, E I 590). Zur Bildung durch enzymatische Spaltung von Phytin vgl. S. POSTERNAK, TH. POSTERNAK, *Helv.* **12**, 1175. — $[\alpha]_D^{15}$: —8,3° (freie Säure in Wasser; c = 7), —21,6° (Natriumsalz in Wasser; c = 5, ber. auf freie Säure). — $Ba_3(C_6H_{12}O_{15}P_3)_2 + 2H_2O$.

Linksdrehende Mesoinosit-tetraphosphorsäure $C_6H_{16}O_{18}P_4 = (HO)_2C_6H_6[O\cdot PO(OH)_2]_4$. *V.* In Getreidekeimlingen; zur Isolierung kocht man grob gemahlene Keimlinge 2 Stdn. mit Alkohol, um die Phosphatase zu zerstören, extrahiert mit wäßr. Pikrinsäure-

Lösung, fällt mit Bariumacetat und entfernt die mit ausgeschiedene Phytinsäure durch Umwandlung in das Natrium-Calcium-Salz (S. Posternak, Th. Posternak, *C. r.* **186**, 262; *Helv.* **12**, 1171). — *B.* Entsteht aus Phytinsäure durch Einw. einer in Getreidekeimlingen enthaltenen Phosphatase (P., P., *Helv.* **12**, 1173). — Unkrystallisierbarer Sirup. Drehungsvermögen eines Präparats aus Getreidekeimlingen: $[\alpha]_D^{14,5}$: —3,9° (freie Säure in Wasser; c = 4), —7,9° (Natriumsalz in Wasser; c = 2, ber. auf freie Säure), eines durch enzymatische Hydrolyse von Phytinsäure erhaltenen Präparats: $[\alpha]_D^{10}$: —4,1° (freie Säure in Wasser; c = 6), —7,6° (Natriumsalz in Wasser; c = 3, ber. auf freie Säure) (P., P., *C. r.* **186**, 263; *Helv.* **12**, 1173, 1174). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser oder verd. Schwefelsäure auf 125—130° Mesoinosit (P., P., *C. r.* **186**, 263; *Helv.* **4**, 1173). Gibt in Wasser schwer lösliche Erdalkali- und Schwermetallsalze (P., P., *C. r.* **186**, 262). — $Ba_2C_6H_{12}O_{18}P_4+H_2O$ (im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 110°) (P., P., *Helv.* **12**, 1172). Bildet mit dem Bariumsalz der Phytinsäure ein Doppelsalz der Zusammensetzung $Ba_5(C_6H_{12}O_{21}P_5)_2+4H_2O$ (P., P., *C. r.* **186**, 262; *Helv.* **12**, 1172).

Mesoinosit-pentaphosphorsäure (?) $C_6H_{17}O_{21}P_5 = HO\cdot C_6H_6[O\cdot PO(OH)_2]_5$(?) (E I 590). Das Bariumsalz einer von Anderson (*J. biol. Chem.* **43**, 472) aus jahrelang gelagerten gemahlenen Samen von Acer saccharinum isolierten Mesoinosit-pentaphosphorsäure ist von S. Posternak, Th. Posternak (*C. r.* **186**, 262; *Helv.* **12**, 1172) als Doppelsalz aus den Bariumsalzen der Mesoinosit-tetraphosphorsäure und der Mesoinosit-hexaphosphorsäure (Phytinsäure) erkannt worden. Dementsprechend sind wohl auch die von Bielecki, Sztencel (*C.* **1924** II, 2170) beschriebenen Salze einer aus Walnüssen isolierten Mesoinosit-pentaphosphorsäure als Gemische anzusehen (Beilstein-Redaktion).

Mesoinosit-hexaphosphorsäure, Phytinsäure $C_6H_{18}O_{24}P_6 = C_6H_6[O\cdot PO(OH)_2]_6$ (H 1197; E I 590). *V.* Phytinsäure bzw. phytinsaure Salze wurden aus Getreidekeimlingen (S. Posternak, Th. Posternak, *C. r.* **186**, 262; *Helv.* **12**, 1172) und aus frischen Samen von Acer saccharinum (Anderson, *J. biol. Chem.* **43**, 473) isoliert. Phytingehalt verschiedener Nahrungsmittel: Arbenz, *Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.* **13**, 45; *C.* **1922** IV, 67; Averill, King, *Am. Soc.* **48**, 725. — Isolierung von Phytinsäure aus Weizenkleie als Bariumsalz: Anderson, *J. biol. Chem.* **44**, 434. Isolierung von Phytin aus Reiskleie: Shimoda, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **71**, 233; *C.* **1927** II, 2074.

Phytinsäure verhält sich bei der elektrolytischen Oxydation und bei der Oxydation mit Salpetersäure wie Mesoinosit (Contardi, *G.* **51** I, 124). Bei 28-stdg. Kochen von 300 g Phytin mit 3 l 0,67 n-Salzsäure und nachfolgenden Erwärmen des erhaltenen, als Calciumsalz isolierten Gemisches von Mesoinositmonophosphorsäure und Mesoinositdiphosphorsäure mit rauchender Salpetersäure entsteht ein Weinsäure-monophosphat, das bei der Hydrolyse mit 1%iger Schwefelsäure dl-Weinsäure und Mesoweinsäure liefert (S. Posternak, Th. Posternak, *Helv.* **12**, 1177). — Ein in Weizenkeimlingen enthaltenes Enzym führt Phytinsäure in rechtsdrehende Mesoinosittetraphosphorsäure über (P., P., *C. r.* **186**, 263; *Helv.* **12**, 1173). Zur Spaltung durch Enzyme aus Weizenkleie (E I 590) vgl. noch P., P., *Helv.* **12**, 1174. Spaltung durch Ricinuslipase und durch wäßr. Extrakt aus Ricinussamen: Piutti, de' Conno, *C.* **1929** I, 1225. Phytin wird durch Phytasen aus Willia anomala, Pichia farinosa, P. rosea, Mycoderma A Takahashi und aus Aspergillus oryzae unter Abspaltung von Phosphorsäure und Bildung geringer Mengen Mesoinosit gespalten (Shimoda, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **71**, 238, 244; *C.* **1927** II, 2074). — Physiologisches Verhalten von Phytinsäure und Phytin: E. Pfankuch in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1322; vgl. a. Krassuski, *C.* **1925** II, 1717.

Zur Bestimmung von Phytinsäure nach Heubner, Stadler (*Bio. Z.* **64**, 422) vgl. Averill, King, *Am. Soc.* **48**, 724. Kritik einiger gravimetrischer Bestimmungsmethoden: Rippel, *Bio. Z.* **103**, 163.

$Na_{12}C_6H_6O_{24}P_6+38H_2O$ und $Na_{12}C_6H_6O_{24}P_6+47H_2O$ (E I 591). Vgl. darüber auch Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 333159; *C.* **1921** II, 739; *Frdl.* **13**, 953. — $Ag_{12}C_6H_6O_{24}P_6$. Fast farbloses amorphes Pulver (Anderson, *J. biol. Chem.* **44**, 437). — Über lösliche saure Calciumsalze und saure Calcium-Magnesiumsalze vgl. Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 411956; *C.* **1925** II, 326; *Frdl.* **15**, 1668. — Über ein der Formel $Ba_5(C_6H_{12}O_{21}P_5)_2+4H_2O$ entsprechendes Doppelsalz aus mesoinosit-tetraphosphorsaurem und phytinsaurem Barium vgl. S. Posternak, Th. Posternak, *C. r.* **186**, 262; *Helv.* **12**, 1172.

d) ***Scyllit*** $C_6H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel (H 1197; E I 592). Zur Konfiguration vgl. Th. Posternak, *Helv.* **25** [1942], 748. — *V.* In den Blättern von Helinus ovatus E. Meyer (Goodson, *Soc.* **117**, 143). In den Blüten von Cornus florida (Hann, Sando, *J. biol. Chem.* **68**, 399). Findet sich in entwickelten Embryonen, aber nicht in Eiern von Acanthias vulgaris (Dornhai) (Needham, *Biochem. J.* **23**, 320). — Scheidet sich bei

H OH
HO OH H H
H H HO OH
OH H

langsamer Krystallisation aus kaltem Wasser in Prismen mit 3 H_2O aus, die an der Luft verwittern (G.). F: 353° (Zers.) (G.). 100 g Wasser lösen bei 18° 1,02 g; sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (G.).

Hexaacetat $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$ (H 1198; E I 592). Prismen (aus Eisessig). F: 291° (GOODSON, *Soc.* **117**, 144; HANN, SANDO, *J. biol. Chem.* **68**, 400). Optisches Verhalten der Krystalle: H., S.

2. **1-Methyl-cyclohexanhexol-(1.2.3.4.5.6), Mytilit** $C_7H_{14}O_6$ (E I 592). Besitzt die nebenstehende Konfiguration (POSTERNAK, *Helv.* **27** [1944], 458, 461). [OSTERTAG]

H OH
HO OH H CH3
H H HO OH
OH H

2. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_6$.

Hexaoxybenzol $C_6H_6O_6 = C_6(OH)_6$ (H 1198; E I 592). Leitfähigkeit in Wasser und in wäßr. Borsäure-Lösung bei 25°: BÖESEKEN, MEUWISSEN, *R.* **45**, 498.

Hexaacetoxy-benzol $C_{18}H_{18}O_{12} = C_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$ (H 1199). F: 205° (HOMOLKA, *B.* **54**, 1395).

2.4.6-Trioxy-1.3.5-tris-[4-chlor-phenylmercapto]-benzol, Tris-[4-chlor-phenylmercapto]-phloroglucin $C_{24}H_{15}O_3Cl_3S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phloroglucin und 4-Chlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[4-chlor-phenylester] (4.4'-Dichlor-diphenyl-disulfoxyd; Syst. Nr. 1520) in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1727). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174°.

S·C6H4Cl
HO· ·OH
C6H4Cl·S· ·S·C6H4Cl
OH

2.4.6-Trioxy-1.3.5-tris-[2.5-dichlor-phenylmercapto]-benzol, Tris-[2.5-dichlor-phenylmercapto]-phloroglucin $C_{24}H_{12}O_3Cl_6S_3 = (HO)_3C_6(S\cdot C_6H_3Cl_2)_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1727). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 223—224°.

2.4.6-Trioxy-1.3.5-tris-p-tolylmercapto-benzol, Tris-p-tolylmercapto-phloroglucin $C_{27}H_{24}O_3S_3 = (HO)_3C_6(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1727). — Prismen (aus Eisessig). F: 175°.

Tris-[2.5-dichlor-phenylmercapto]-phloroglucin-triacetat $C_{30}H_{18}O_6Cl_6S_3 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6(S\cdot C_6H_3Cl_2)_3$. F: 163° (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1728).

3. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. Hexaoxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_6$.

1. ***2.3.4.2'.3'.4'-Hexaoxy-diphenyl, vic.-Dipyrogallol*** $C_{12}H_{10}O_6$, Formel I (H 1199). Als 2.3.4.2'.3'.4'-Hexaoxy-diphenyl ist auch das Dipyrogallol von Harries (H 1201) und das γ-[Hexaoxy-diphenyl] (H 1202; E I 593) zu formulieren (ERDTMAN, *Pr. roy. Soc.* [A] **143**, 196, 197; *C.* **1934** I, 3054).

2. ***2.4.5.2'.4'.5'-Hexaoxy-diphenyl, Bis-oxyhydrochinon*** $C_{12}H_{10}O_6$, Formel II. Diese Konstitution kommt dem Hexaoxydiphenyl (Bis-oxy-hydrochinon) von Brezina (H 1202) und dem δ-[Hexaoxy-diphenyl] (H 1202) zu (ERDTMAN, *Pr. roy. Soc.* [A] **143**, 198, 199; *C.* **1934** I, 3054).

I. HO OH HO OH; HO· ·OH
II. OH HO; HO· ·OH; HO OH
III. HO OH; HO· ·OH; HO OH

3. ***3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-diphenyl, symm. Dipyrogallol*** $C_{12}H_{10}O_6$, Formel III.

2.2'-Dichlor-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethoxy-diphenyl, Dichlorhydrocoedriret $C_{16}H_{16}O_6Cl_2$, Formel IV (H 1201). *B.* Durch Reduktion von 2.2'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetramethoxy-diphenochinon-(4.4') (Syst. Nr. 850) mit Schwefeldioxyd in feuchtem Aceton (LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 2719).

IV. CH3·O Cl Cl O·CH3; HO· ·OH; CH3·O O·CH3
V. CH3·O Br Br O·CH3; HO· ·OH; CH3·O O·CH3

2.2'-Dibrom-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethoxy-diphenyl, Dibromhydrocoedriret $C_{16}H_{16}O_6Br_2$, Formel V auf S. 1161 (H 1201). *B.* Durch Reduktion von 2.2'-Dibrom-3.5.3'.5'-tetramethoxy-diphenochinon-(4.4') mit Schwefeldioxyd in feuchtem Aceton (LEVINE, *Am. Soc.* **48**, 799). — Schuppen (aus Eisessig). F: 262°.

4. ***Hexaoxydiphenyl von Eller*** $C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_4(OH)_6$. *B.* Neben Purpurogallin bei der Oxydation von Pyrogallol mit Kaliumpersulfat in neutraler Lösung (ELLER, *A.* **431**, 152). — Krystalle. F: 230°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat in sodaalkalischer Lösung eine Huminsäure.

2. 2.4.6.3'.4'.α-Hexaoxy-3-äthyl-diphenyl-methan, 2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-3-äthyl-benzhydrol $C_{15}H_{16}O_6$, s. nebenstehende Formel.

HO, HO — C₆ — CH(OH) — C₆(OH)(C₂H₅)(OH)(OH)

2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-3-äthyl-benzhydrol $C_{20}H_{26}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot C_6H(C_2H_5)(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-3-äthyl-benzophenon mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (NIERENSTEIN, *Soc.* **117**, 974). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Färbung. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-3-äthyl-diphenylmethan.

Methyläther $C_{21}H_{28}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H(C_2H_5)(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-3-äthyl-benzhydrol mit Dimethylsulfat und alkoh. Alkalilauge (NIERENSTEIN, *Soc.* **117**, 975). — Nadeln (aus Methanol). F: 94°.

Acetat $C_{22}H_{28}O_7 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H(C_2H_5)(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-3-äthyl-benzhydrol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIERENSTEIN, *Soc.* **117**, 974). — Krystalle (aus Alkohol). F: 109—110°.

4. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_6$.

1. 6.7-Dioxy-2.3-bis-oxymethyl-1-[3.4-dioxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, $C_{18}H_{20}O_6$, Formel I.

I. OH, ·OH; HO·, HO·; CH, CH·CH₂·OH; CH₂, CH·CH₂·OH

II. OH, ·O·CH₃; HO·, CH₃·O·; CH, CH·CH₂·OH; CH₂, CH·CH₂·OH

7-Oxy-6-methoxy-2.3-bis-oxymethyl-1-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, Isolariciresinol $C_{20}H_{24}O_6$, Formel II. Zur Konstitution vgl. HAWORTH, KELLY, *Soc.* **1937**, 384, 1645. — *B.* Beim Verseifen von Isolariciresinol-triacetat oder -tetraacetat mit alkoh. Kalilauge (BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **20** [1899], 655; HA., K., *Soc.* **1937**, 386, 389). Aus Lariciresinol (Syst. Nr. 2452) bei der Einw. von Säuren, so z. B. beim Kochen mit Methanol, der Spuren von Salzsäure oder Essigsäure enthält, oder mit verd. Ameisensäure (HA., K., *Soc.* **1937**, 385, 389; vgl. B., L., *M.* **20**, 755; HERMANN, *M.* **23** [1902], 1023, 1025). — Wasserhaltige Prismen (aus wäßr. Methanol). F: 112° (unter Aufschäumen) (HA., K., *Soc.* **1937**, 385, 389), 104—106° (HE.); zersetzt sich bei 115—120° unter Gasentwicklung (B., L.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther (B., L.). $[\alpha]_D^{16}$: +69,4° (Aceton; c = 3) (HA., K.). — Gibt bei der trocknen Destillation Guajacol, 6-Oxy-7-methoxy-2.3-dimethyl-naphthalin (Pyroguajacin; E I **6**, 483), eine bei 140° schmelzende Verbindung und andere Produkte (BAMBERGER, VISCHNER, *M.* **21** [1900], 564). Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure Anhydroisolariciresinol (Formel III; Syst. Nr. 2443) (HERMANN, *M.* **23**, 1025; HAWORTH, KELLY, *Soc.* **1937**, 386). Wird entgegen einer Angabe von BAMBERGER, LANDSIEDL (*M.* **20**, 758) beim Umkrystallisieren aus Benzol nicht verändert (HA., K., *Soc.* **1937**, 389). — Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung (HA., K.).

III. C₆H₃(O·CH₃)³(OH)⁴; HO·, CH₃·O·; CH, CH·CH₂; CH₂, CH·CH₂; O

IV. C₆H₃(O·CH₃)₂; CH₃·O·, CH₃·O·; CH, CH·CH₂·OH; CH₂, CH·CH₂·OH

6.7-Dimethoxy-2.3-bis-oxymethyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, Isolariciresinol-dimethyläther $C_{22}H_{28}O_6$, Formel IV auf S. 1162. *B.* Bei der Methylierung von Isolariciresinol mit Dimethylsulfat in Alkalilauge (HERMANN, *M.* **23** [1902], 1025; HAWORTH, KELLY, *Soc.* **1937**, 389). Über Bildung bei der Methylierung von Lariciresinol vgl. BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **20** [1899], 656; HA., K., *Soc.* **1937**, 386. — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Methanol). F: 166—167° (HA., K., *Soc.* **1937**, 389), 165° (B., L., *M.* **20**, 760). $[\alpha]_D^{16}$: +20° (Chloroform; c = 2) (HA., K.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure Anhydroisolariciresinoldimethyläther (Syst. Nr. 2443) (HE.; HA., K.).

6-Methoxy-7-äthoxy-2.3-bis-oxymethyl-1-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, Isolariciresinol-diäthyläther $C_{24}H_{32}O_6$, Formel V (R = H). *B.* Durch Äthylierung von Isolariciresinol mit Diäthylsulfat und Natronlauge (HAWORTH, KELLY, *Soc.* **1937**, 390) oder mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **20** [1899], 657, 760; vgl. HA., K., *Soc.* **1937**, 386). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (B., L.), 168° (HA., K.). Unlöslich in verd. Kalilauge (B., L., *M.* **20**, 658).

6-Methoxy-7-äthoxy-2.3-bis-acetoxymethyl-1-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, Isolariciresinol-diäthyläther-diacetat $C_{28}H_{36}O_8$, Formel V (R = CO·CH_3). *B.* Beim Kochen von Isolariciresinol-diäthyläther mit Acetanhydrid und Natriumacetat (HERMANN, *M.* **23** [1902], 1024; HAWORTH, KELLY, *Soc.* **1937**, 390) oder von Lariciresinol-diäthyläther mit Acetylchlorid (HA., K.). — Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 113° (HE.), 114—115° (HA., K.). Unlöslich in Kalilauge (HE.). $[\alpha]_D^{15}$: +21,7° (Aceton; c = 3) (HA., K.)

V. $C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(O\cdot C_2H_5)^4$ über CH; Ring mit $C_2H_5\cdot O$ und $CH_3\cdot O$; CH·CH_2·O·R, CH·CH_2·O·R, CH_2

VI. $C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(O\cdot CO\cdot CH_3)^4$ über CH; Ring mit $CH_3\cdot CO\cdot O$ und $CH_3\cdot O$; CH·CH_2·O·CO·CH_3, CH·CH_2·O·CO·CH_3, CH_2

Isolariciresinol-triacetat $C_{26}H_{30}O_9 = C_{18}H_{14}(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3(OH)$. Zur Konstitution vgl. HAWORTH, KELLY, *Soc.* **1937**, 386. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Eisessig bestimmt (BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **20** [1899], 656). — *B.* Durch Kochen von Lariciresinolkalium mit einem größeren Überschuß von Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **18** [1897], 507; **20**, 655). — Nadeln (aus verd. Essigsäure oder absol. Alkohol). F: 92°; unlöslich in verd. Kalilauge (B., L., *M.* **20**, 655). — Bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge entsteht Isolariciresinol (B., L., *M.* **20**, 656).

Isolariciresinol-tetraacetat $C_{28}H_{32}O_{10}$, Formel VI. *B.* Aus Isolariciresinol bei gelindem Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat oder durch Einw. von Acetylchlorid in Pyridin (HAWORTH, KELLY, *Soc.* **1937**, 389; vgl. a. BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **20** [1899], 759). Bei gelindem Kochen von Lariciresinol mit Acetylchlorid (B., L., *M.* **18** [1897], 505; **20**, 651, 759; HA., K.; HERMANN, *M.* **23** [1902], 1024). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (B., L., *M.* **20**, 651), 162° (HA., K.). $[\alpha]_D^{15}$: +18,4° (Aceton; c = 2) (HA., K.). Unlöslich in verd. Alkalilauge (B., L., *M.* **20**, 654; HA., K.). — Wird durch alkoh. Alkalilauge leicht zu Isolariciresinol verseift (B., L., *M.* **20**, 654; HA., K.). Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig eine Verbindung $C_{27}H_{30}O_{12}$ (s. u.) (BAMBERGER, RENEZEDER, *M.* **24** [1903], 209).

Verbindung $C_{27}H_{30}O_{12}$. *B.* Durch Oxydation von Isolariciresinol-tetraacetat mit Chromtrioxyd in Eisessig (BAMBERGER, RENEZEDER, *M.* **24**, 209). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in kalter Kalilauge. — Liefert bei der Verseifung eine Verbindung $C_{19}H_{18}O_5$ (Krystalle aus Alkohol; F: 180—181°), die sich am Licht rot färbt und beim Behandeln mit Dimethylsulfat und verd. Kalilauge einen Dimethyläther $C_{21}H_{22}O_5$ (Nadeln, F: 131°), beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat ein Diacetat $C_{23}H_{22}O_7$ (Nadeln, F: 168°) bildet.

2. 1.1.5-Trimethyl-3.3-bis-[2.4.5-trioxy-phenyl]-cyclohexan $C_{21}H_{26}O_6$ =

$H_2C{<}^{CH(CH_3)\cdot CH_2}_{C(CH_3)_2\cdot CH_2}{>}C[C_6H_2(OH)_3^{2.4.5}]_2$.

4.5-Dibrom-1.1.5-trimethyl-3.3-bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-cyclohexan $C_{27}H_{36}O_6Br_2 = H_2C{<}^{CBr(CH_3)\cdot CHBr}_{C(CH_3)_2 — CH_2}{>}C[C_6H_2(O\cdot CH_3)_3]_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 1.1.5-Trimethyl-3.3-bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-cyclohexen-(4) in Eisessig (SZÉKI, *B.* **66**, 2466). — Wurde nicht rein erhalten. Krystalle (aus Alkohol). F: 119°.

5. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_6$.

1. **1.4.5.8.9.10-Hexaoxy-anthracen** $C_{14}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 1.4.5.8.10-Pentaoxy-anthron-(9), Syst. Nr. 851.

2. **1.1.5-Trimethyl-3.3-bis-[2.4.5-trioxy-phenyl]-cyclo-hexen-(4)** $C_{21}H_{24}O_6 = H_2C{<}{C(CH_3)=CH \atop C(CH_3)_2\cdot CH_2}{>}C[C_6H_2(OH)_3^{2.4.5}]_2$.

1.1.5-Trimethyl-3.3-bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-cyclohexen-(4) $C_{27}H_{36}O_6 = H_2C{<}{C(CH_3)=CH \atop C(CH_3)_2\cdot CH_2}{>}C[C_6H_2(O\cdot CH_3)_3]_2$. Das Mol.-Gew. ist in Benzol kryoskopisch bestimmt. — *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf eine Lösung von Oxyhydrochinon-trimethyläther und Aceton in Eisessig unter Kühlung (Székı, *B.* **56**, 2465). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 207°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, leicht in heißem Eisessig und Alkohol, etwas schwerer in siedendem Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt mit Brom in Eisessig 4.5-Dibrom-1.1.5-trimethyl-3.3-bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-cyclohexan (S. 1163).

6. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_6$.

1. Hexaoxy-Verbindungen $C_{18}H_{14}O_6$.

1. ***2.3.5.6-Tetraoxy-1.4-bis-[4-oxy-phenyl]-benzol, 4.2′.3′.5′.6′.4″-Hexaoxy-terphenyl, Leukoatromentin*** $C_{18}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Kögl, Becker, *A.* **465**, 216, 225. — *B.* Aus Atromentin (Syst. Nr. 854) bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Eisessig oder in 10%iger Natronlauge, beim Kochen der alkoh. Suspension mit $Na_2S_2O_4$-Lösung oder beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor in Eisessig (Kögl, Postowsky, *A.* **445**, 168; Kögl, Becker, *A.* **465**, 225). — Nicht rein erhalten. — Geht bei der Oxydation mit Eisenchlorid wieder in Atromentin über (K., P.). Liefert beim Erwärmen mit Dimethylsulfat und methylalkoholischer Kalilauge unter Stickstoff Leukoatromentin-hexamethyläther (s. u.) und Atromentin-tetramethyläther (K., B., *A.* **465**, 231, 232). Gibt mit Diazomethan in Äther + Methanol Atromentin-tetramethyläther (K., B., *A.* **465**, 229).

4.2′.3′.5′.6′.4″-Hexamethoxy-terphenyl, Leukoatromentin-hexamethyläther $C_{24}H_{26}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6(O\cdot CH_3)_4\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Leukoatromentin beim Erwärmen mit Dimethylsulfat und methylalkoholischer Kalilauge in Stickstoff-Atmosphäre (Kögl, Becker, *A.* **465**, 232). Entsteht auch durch Reduktion von 3.6-Dimethoxy-2.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-benzochinon-(1.4) (Atromentintetramethyläther) und von 3-Methoxy-6-äthoxy-2.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-benzochinon-(1.4) mit $Na_2S_2O_4$-Lösung und Methylierung der erhaltenen Leukoverbindungen mit Dimethylsulfat oder Diazomethan (K., B.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 238°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Methoxy-phenylglyoxylsäure-methylester.

2′.5′-Dioxy-4.3′.6′.4″-tetraacetoxy-terphenyl, Leukoatromentin-tetraacetat $C_{26}H_{22}O_{10} = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6(OH)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Atromentin-tetraacetat mit Zinkstaub in Eisessig oder mit $Na_2S_2O_4$ in Alkohol (Kögl, Becker, *A.* **465**, 226). — Nadeln (aus Alkohol). F: 248°.

2′.5′-Dimethoxy-4.3′.6′.4″-tetraacetoxy-terphenyl, Leukoatromentin-dimethyläther-tetraacetat $C_{28}H_{26}O_{10} = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Atromentin-dimethyläther durch reduzierende Acetylierung mit Zinkstaub, Acetanhydrid und Natriumacetat (Kögl, Postowsky, *A.* **445**, 165; vgl. K., Becker, *A.* **465**, 229) oder durch aufeinanderfolgende Behandlung mit $Na_2S_2O_4$ in wäßr. Alkohol und mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (K., B.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 263—264° (K., B.).

2′-Methoxy-4.3′.5′.6′.4″-pentaacetoxy-terphenyl, Leukoatromentin-methyläther-pentaacetat $C_{29}H_{26}O_{11} = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Atromentin-monomethyläther durch aufeinanderfolgende Behandlung mit $Na_2S_2O_4$ n wäßr. Alkohol und mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (Kögl, Becker, *A.* **465**, 227). — Nadeln (aus 80%iger Essigsäure). F: 196°.

4.2′.3′.5′.6′.4″-Hexaacetoxy-terphenyl, Leukoatromentin-hexaacetat $C_{30}H_{26}O_{12} = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_4\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Atromentin mit $Na_2S_2O_4$ in wäßr. Alkohol und Kochen des entstandenen Leukoatromentins mit Acet-

anhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (Kögl, Becker, *A.* **465**, 225; vgl. a. K., Postowsky, *A.* **440**, 28; **445**, 168). — Prismen (aus Alkohol). F: 236° (K., B.). — Liefert beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Acetoxy-benzoesäure (K., P., *A.* **445**, 166).

2. ***2.4.2'.5'.2''.4''-Hexaoxy-terphenyl, 2.5-Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-hydrochinon,*** Diresorcylhydrochinon $C_{18}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Chinhydron des 2.5-Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-benzochinons-(1.4) (Syst. Nr. 854) durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in siedendem Eisessig (Pummerer, Huppmann, *B.* **60**, 1448). — Mikroskopische Nadeln mit $1 H_2O$ (aus verd. Salzsäure in Gegenwart von wenig Zinn(II)-chlorid oder Schwefeldioxyd). F: 193—195° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, unlöslich in Äther. Löst sich in Natronlauge mit gelbbrauner, in Sodalösung mit roter Farbe. — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft.

2. Hexaoxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_6$.

1. ***2.4.2'.4'.2''.4''-Hexaoxy-triphenylmethan, Leukoresaurin*** $C_{19}H_{16}O_6 = CH[C_6H_3(OH)_2^{2.4}]_3$.

2.4.2'.4'.2''.4''-Hexamethoxy-triphenylchlormethan, 2.4.2'.4'.2''.4''-Hexamethoxy-tritylchlorid $C_{25}H_{27}O_6Cl = CCl[C_6H_3(O\cdot CH_3)_2]_3$. Elektrische Leitfähigkeit in 50%igem wäßrigem Aceton bei 25°: Lund, *Am. Soc.* **49**, 1355. Potentiometrisch bestimmtes Gleichgewicht der Hydrolyse durch 0,001- und 0,002 n-Salzsäure und Schwefelsäure: L., *Am. Soc.* **49**, 1352.

2. ***2.4.6.2'.4'.α-Hexaoxy-triphenylmethan, 2.4.6.2'.4'-Pentaoxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_6$, s. nebenstehende Formel.

2.4.6.2'.4'-Pentamethoxy-triphenylcarbinol $C_{24}H_{26}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (E I 596). Elektrische Leitfähigkeit des Sulfats in Aceton bei 25°: Lund, *Am. Soc.* **49**, 1355.

3. ***2.4.2'.4'.2''.α-Hexaoxy-triphenylmethan, 2.4.2'.4'.2''-Pentaoxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_6 = (HO)^2C_6H_4\cdot C(OH)[C_6H_3(OH)_2^{2.4}]_2$.

2.4.2'.4'.2''-Pentamethoxy-triphenylcarbinol $C_{24}H_{26}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(OH)[C_6H_3(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-phenylmagnesiumjodid und 2-Methoxy-benzoesäure-methylester in Äther (Lund, *Am. Soc.* **49**, 1348). — Krystalle (aus ammoniakhaltigem Alkohol). F: 146—147° (L.). Ist bei p_H 3,2 farblos, bei p_H 1,2 rotviolett (Kolthoff, *Am. Soc.* **49**, 1219; *Bio. Z.* **194**, 81; vgl. a. Sørensen, Katschioni-Walther, Linderstrøm-Lang, *H.* **174**, 277). Elektrische Leitfähigkeit des Sulfats in Aceton bei 25°: L., *Am. Soc.* **49**, 1355. Basizität: Ko., *Am. Soc.* **49**, 1219; L., *Am. Soc.* **49**, 1354.

4. ***2.4.2'.4'.4''.α-Hexaoxy-triphenylmethan, 2.4.2'.4'.4''-Pentaoxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_6 = (HO)^4C_6H_4\cdot C(OH)[C_6H_3(OH)_2^{2.4}]_2$.

2.4.2'.4'.4''-Pentamethoxy-triphenylcarbinol $C_{24}H_{26}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(OH)[C_6H_3(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-phenylmagnesiumjodid und Anissäuremethylester in Äther (Lund, *Am. Soc.* **49**, 1348). — F: 91—92°. Absorptionsspektrum der Salze in 50%igem wäßrigem Aceton im sichtbaren Gebiet: L., *Am. Soc.* **49**, 1358. Elektrische Leitfähigkeit des Sulfats in Aceton bei 25°: L., *Am. Soc.* **49**, 1355. Relative Basizität: L., *Am. Soc.* **49**, 1354.

5. ***2.6.2'.6'.2''.α-Hexaoxy-triphenylmethan, 2.6.2'.6'.2''-Pentaoxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_6 = (HO)^2C_6H_4\cdot C(OH)[C_6H_3(OH)_2^{2.6}]_2$.

2.6.2'.6'.2''-Pentamethoxy-triphenylcarbinol $C_{24}H_{26}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(OH)[C_6H_3(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* In geringer Menge aus 2.6-Dimethoxy-phenylmagnesiumjodid und 2-Methoxy-benzoesäureester in Anisol (Lund, *Am. Soc.* **49**, 1349). — Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich bei 143—146°.

7. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_6$.

1.6.7.1'.6'.7'-Hexaoxy-3.3'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-dinaphthyl-(2.2'), Apogossypol $C_{28}H_{30}O_6$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Adams, Mitarb., *Am. Soc.* **60**, 2199. — *B.* Beim Erwärmen von Gossypol (Syst. Nr. 888) mit 40%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (Clark, *J. biol. Chem.* **78**, 159, 161). —

Krystalle (aus wäßr. Methanol). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unter Dunkelfärbung. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen, wird durch Kohlendioxyd wieder ausgefällt. — Färbt sich an der Luft und am Licht schwarz. Die alkal. Lösungen werden rasch dunkel und schließlich purpurrot. Gibt mit Eisenchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung eine blaugrüne Färbung. — Verursacht bei weißen Ratten akute Vergiftung.

Apogossypol-hexamethyläther $C_{34}H_{42}O_8 = [(CH_3)(C_3H_7)C_{10}H_2(O\cdot CH_3)_3-]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Apogossypol mit Dimethylsulfat und Natronlauge auf dem Wasserbad (Clark, *J. biol. Chem.* **78**, 164). — Krystalle (aus Benzol + Methanol). F: 259° (korr.). Optische Eigenschaften der Krystalle: Keenan, *J. biol. Chem.* **78**, 165. — Liefert beim Kochen mit Chromschwefelsäure in Eisessig Pseudogossypolon-tetramethyläther (Syst. Nr. 888) (Cl., *Am. Soc.* **51**, 1478).

Apogossypol-hexaacetat $C_{40}H_{42}O_{12} = [(CH_3)(C_3H_7)C_{10}H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3-]_2$. *B.* Bei kurzem Aufkochen von Apogossypol mit Essigsäureanhydrid in Pyridin (Clark, *J. biol. Chem.* **78**, 163). — Stäbchen (aus Essigester + Petroläther). Erweicht bei 285°; F: 291° (korr.). Optische Eigenschaften der Krystalle: Keenan, *J. biol. Chem.* **78**, 165. — Liefert beim Kochen mit Chromschwefelsäure in Eisessig Apogossypolon-tetraacetat (Syst. Nr. 888) (Cl., *Am. Soc.* **51**, 1478).

8. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_6$.

Bis-[2.4.5-trioxy-phenyl]-α-naphthyl-methan, 1-[2.4.5.2'.4'.5'-Hexaoxy-benzhydryl]-naphthalin $C_{23}H_{18}O_6 = C_{10}H_7\cdot CH[C_6H_2(OH)_3^{2.4.5}]_2$.

Bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-α-naphthyl-methan $C_{29}H_{30}O_6 = C_{10}H_7\cdot CH[C_6H_2(O\cdot CH_3)_3]_2$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von Oxyhydrochinon-trimethyläther und [2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol in Eisessig mit Chlorwasserstoff (Széki, *B.* **56**, 2468). — Nadeln (aus Eisessig). F: 198°. Leicht löslich in siedendem Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol und Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe.

9. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_6$.

Hexaoxy-Verbindungen $C_{26}H_{22}O_6$.

1. ***Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol*** $C_{26}H_{22}O_6 = (HO\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot OH)_2$.

Diperchlorat des Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykols $C_{26}H_{20}O_{12}Cl_2 = (HO\cdot C_6H_4)_2C(ClO_4)\cdot C(ClO_4)(C_6H_4\cdot OH)_2$. Zur Konstitution vgl. die S. 693 zitierte Literatur über die Konstitution entsprechender Derivate des Triphenylcarbinols. — *B.* Bei gelindem Erwärmen der Verbindung $C_{26}H_{18}O_4 + {}^1/_2H_2O$ (S. 1144) mit wenig Eisessig und Überchlorsäure (Wizinger, *B.* **60**, 1388). — Schwarzblaues Pulver. Wird durch Wasser und Alkohol sofort zersetzt. Löst sich in ganz wenig Eisessig mit blauer, in mehr Eisessig mit violetter bis roter Farbe unter Abspaltung von Überchlorsäure.

Diperchlorat des Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykols $C_{30}H_{28}O_{12}Cl_2 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(ClO_4)\cdot C(ClO_4)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. Kehrmann, *B.* **60**, 1913; vgl. a. die S. 693 zitierte Literatur über die Konstitution entsprechender Derivate des Triphenylcarbinols. — *B.* Aus Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen, Silberperchlorat und Jod in wenig Eisessig (Wizinger, *B.* **60**, 1388). — Wurde nicht analysenrein erhalten. Mikrokrystallines tiefblaues Pulver. — Läßt sich im Vakuum einige Tage aufbewahren; zersetzt sich an der Luft (W.). Löst sich in Eisessig mit blauer Farbe, die Lösung ist einige Zeit haltbar; zersetzt sich in Chloroform und Alkohol augenblicklich (W.). Die Lösung in Eisessig liefert mit Natriumacetat Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylenoxyd (W.).

10. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_6$.

1.2.10.1'.2'.10'-Hexaoxy-dianthranyl-(9.9'), Tetraoxydianthron $C_{28}H_{18}O_6$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1.2.1'.2'-Tetraoxy-9.9'-dihydro-dianthron, Syst. Nr. 861.

2.2'-Diäthoxy-1.10.1'.10'-tetraacetoxy-dianthranyl-(9.9') $C_{40}H_{34}O_{10}$ = $(C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_6 \cdot C_{14}H_6(O \cdot C_2H_5)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylierung von 1.1'-Dioxy-2.2'-diäthoxy-9.10-dihydro-dianthron in Gegenwart von Pyridin (GOODALL, PERKIN, *Soc.* **125**, 474). — Nadeln (aus Alkohol). F: 248—250°.

1.2.10.1'.2'.10'-Hexaacetoxy-dianthranyl-(9.9') $C_{40}H_{30}O_{12}$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_{14}H_6 \cdot C_{14}H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. Das Mol.-Gew. ist in Naphthalin kryoskopisch bestimmt. — *B.* Beim Behandeln von 1.2.1'.2'-Tetraoxy-9.9'-dihydro-dianthron mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart oder Abwesenheit von Pyridin oder Schwefelsäure (GOODALL, PERKIN, *Soc.* **125**, 474, 475). — Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 236—238°. Schwer löslich in Alkohol.

11. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-46}O_6$.

1. **Hexakis-[2-oxy-phenyl]-äthan** $C_{38}H_{30}O_6$ = $(HO \cdot C_6H_4)_3C \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)_3$.

Hexakis-[2-methoxy-phenyl]-äthan $C_{44}H_{42}O_6$ = $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3C \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_3$ s. S. 1112.

2. **Hexakis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-äthan** $C_{44}H_{42}O_6$ = $[HO \cdot C_6H_3(CH_3)]_3C \cdot C[C_6H_3(CH_3) \cdot OH]_3$.

Hexakis-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthan $C_{50}H_{54}O_6$ = $[CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)]_3C \cdot C[C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3]_3$. Vgl. 4.4'.4''-Trimethoxy-3.3'.3''-trimethyl-triphenylmethyl, S. 1113.

12. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-48}O_6$.

1.3-Diphenyl-2.4-bis-[4.4'.α-trioxy-benzhydryl]-cyclobutan $C_{42}H_{36}O_6$ = $(HO \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot HC{<}^{CH(C_6H_5)}_{CH(C_6H_5)}{>}CH \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2$.

1.3-Diphenyl-2.4-bis-[α-oxy-4.4'-dimethoxy-benzhydryl]-cyclobutan, ε-Tetra-p-anisyl-truxilldiol $C_{46}H_{44}O_6$ = $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C_4H_4(C_6H_5)_2 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. Zur Konfiguration der folgenden Verbindungen vgl. die Angaben bei ε-Truxillsäure (Syst. Nr. 994). — *B.* Aus ε-Truxillsäure-diäthylester und 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* **58**, 2713). — F: 224°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig das entsprechende Anhydrid (Syst. Nr. 2377).

1.3-Diphenyl-2.4-bis-[α-oxy-4.4'-diäthoxy-benzhydryl]-cyclobutan, ε-Tetra-p-phenetyl-truxilldiol $C_{50}H_{52}O_6$ = $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C_4H_4(C_6H_5)_2 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus ε-Truxillsäure-diäthylester und 4-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* **58**, 2713). — F: 174°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig das entsprechende Anhydrid (Syst. Nr. 2377).

G. Heptaoxy-Verbindungen.

1. Heptaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_7$.

2.3-Dioxy-1-[3.4-dioxy-phenyl]-1-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan, α-[2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-benzhydryl]-äthylenglykol $C_{15}H_{16}O_7$ = ${}^{(HO)_2C_6H_3}_{(HO)_3C_6H_2}{>}CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

2.3-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-1-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan, β.γ.2.4.6.3'.4'-Heptamethoxy-α.α-diphenyl-propan $C_{22}H_{30}O_7$ = ${}^{(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3}_{(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2}{>}CH \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Diacetoxy-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-1-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan mit Dimethylsulfat und alkoh. Kalilauge (NIERENSTEIN, *Am. Soc.* **48**, 1974). — Würfel (aus Alkohol). F: 122°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

2.3-Diacetoxy-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-1-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan $C_{24}H_{30}O_9 = \frac{(CH_3\cdot O)_3C_6H_2}{(CH_3\cdot O)_2C_6H_3}>CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acetoxymethyl-[2.4.6.3'.4'-pentamethoxy-benzhydryl]-keton mit Zinkstaub und Acetanhydrid auf 120—130° (NIERENSTEIN, *Am. Soc.* **48**, 1974). — Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 173°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Geht bei der Einw. von Dimethylsulfat und siedender alkoholischer Kalilauge in die vorangehende Verbindung über.

2. Heptaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_7$.

4.6.7-Trioxy-2.3-bis-oxymethyl-1-[3.4-dioxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin $C_{18}H_{20}O_7$, Formel I.

I. (Strukturformel: Tetrahydronaphthalin mit HO-, HO- am Benzolring; CH(–C₆H₃(OH)₂)–CH·CH₂·OH–CH·CH₂·OH–CH(OH))

II. (Strukturformel: HO·, CH₃·O· am Benzolring; CH–$C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(OH)^4$; CH·CH₂·OH; CH·CH₂·OH; CH–OH)

4.7-Dioxy-6-methoxy-2.3-bis-oxymethyl-1-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, Isoolivil, Isolivil $C_{20}H_{24}O_7$, Formel II. Zur Konstitution vgl. VANZETTI, DREYFUSS, *G.* **64** [1934], 388; *R. A. L.* [6] **25** [1937], 133; DREYFUSS, *G.* **66** [1936], 97; BRIGGS, FRIEBERG, *Soc.* **1937**, 271. — *B.* Beim Kochen von Olivil (Syst. Nr. 2455) mit verdünnten organischen Säuren, besonders mit Essigsäure oder Ameisensäure (KÖRNER, VANZETTI, *R. A. L.* [5] **12** I [1903], 125; VANZETTI, *M.* **52**, 167; *G.* **59**, 375). — Krystallisiert aus Wasser, Methanol, Alkohol, Aceton und Äther in 1 Mol Lösungsmittel enthaltenden Prismen; F: 167° (V.). $[\alpha]_D^{18}$: +352° (Wasser; c = 0,4) (V.).

Isoolivilmonomethyläther $C_{21}H_{26}O_7 = C_{18}H_{13}(OH)_4(O\cdot CH_3)_3$. Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser) oder methanolhaltige Krystalle (aus Methanol); schmilzt bei 150° bzw. bei 130° bis 140° unter Abgabe des Krystall-Lösungsmittels, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 207° (VANZETTI, *M.* **52**, 167; *G.* **59**, 377).

Isoolivildimethyläther $C_{22}H_{28}O_7$, Formel III. Nadeln. F: 184,5° (VANZETTI, *M.* **52**, 167; *G.* **59**, 377).

III. (Strukturformel: CH₃·O·, CH₃·O· am Benzolring; CH–$C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$; CH·CH₂·OH; CH·CH₂·OH; CH–OH)

IV. (Strukturformel: C₂H₅·O·, CH₃·O· am Benzolring; CH–$C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$; CH·CH₂·OH; CH·CH₂·OH; CH–OH)

Isoolivilmonoäthyläther $C_{22}H_{28}O_7 = C_{18}H_{13}(OH)_4(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. Sehr hygroskopische Krystalle mit $2H_2O$. F: ca. 150° (VANZETTI, *M.* **52**, 167; *G.* **59**, 377). Nimmt aus 98%igem Alkohol Wasser auf.

Niedrigerschmelzender Isoolivil-monomethyläther-monoäthyläther $C_{23}H_{30}O_7 = C_{18}H_{13}(OH)_3(O\cdot CH_3)_3\cdot O\cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 168° (VANZETTI, *M.* **52**, 167; *G.* **59**, 378).

Höherschmelzender Isoolivil-monomethyläther-monoäthyläther $C_{23}H_{30}O_7 = C_{18}H_{13}(OH)_3(O\cdot CH_3)_3\cdot O\cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 192° (VANZETTI, *M.* **52**, 167; *G.* **59**, 377).

Isoolivildiäthyläther $C_{24}H_{32}O_7$, Formel IV. Nadeln. F: 179,5° (VANZETTI, *M.* **52**, 167; *G.* **59**, 377).

Isoolivil-monomethyläther-monobenzyläther $C_{28}H_{32}O_7 = C_{18}H_{13}(OH)_3(O\cdot CH_3)_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 174° (VANZETTI, *M.* **52**, 167; *G.* **59**, 378).

3. Heptaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_7$.

Heptaoxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_7$.

1. ***2.4.5.2'.4'.5'.4''-Heptaoxy-triphenylmethan*** $C_{19}H_{16}O_7 = {}^4(HO)C_6H_4\cdot CH[C_6H_2(OH)_3{}^{2.4.5}]_2$.

2.4.5.2'.4'.5'.4''-Heptamethoxy-triphenylmethan $C_{26}H_{30}O_7 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_2(O\cdot CH_3)_3]_2$. *B.* Durch Sättigen einer alkoh. Lösung von Oxyhydrochinon-trimethyläther und 2.4.5.4'-Tetramethoxy-diphenylcarbinol mit Chlorwasserstoff (SZÉKI, *B.* **56**,

2468). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, sehr schwer in siedendem Ligroin. Färbt sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure kirschrot.

2. ***2.4.6.2′.4′.2″.4″-Heptaoxy-triphenylmethan*** $C_{19}H_{16}O_7$ = $^{2.4.6}(HO)_3C_6H_2\cdot CH[C_6H_3(OH)_2{}^{2.4}]_2$.

2.4.6.2′.4′.2″.4″-Heptamethoxy-triphenylchlormethan, 2.4.6.2′.4′.2″.4″-Heptamethoxy-tritylchlorid $C_{26}H_{29}O_7Cl = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CCl[C_6H_3(O\cdot CH_3)_2]_2$. Elektrische Leitfähigkeit in 50%igem wäßrigem Aceton bei 25°: LUND, *Am. Soc.* **49**, 1355. Potentiometrisch bestimmtes Gleichgewicht der Hydrolyse durch 0,001- und 0,002 n-Salzsäure und Schwefelsäure: L., *Am. Soc.* **49**, 1352.

3. ***2.4.6.2′.4′.6′.α-Heptaoxy-triphenylmethan, 2.4.6.2′.4′.6′-Hexaoxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_7 = C_6H_5\cdot C(OH)[C_6H_2(OH)_3{}^{2.4.6}]_2$.

2.4.6.2′.4′.6′-Hexamethoxy-triphenylcarbinol $C_{25}H_{28}O_7 = C_6H_5\cdot C(OH)[C_6H_2(O\cdot CH_3)_3]_2$. *B.* In geringer Menge aus 2.4.6-Trimethoxy-phenylmagnesiumjodid und Benzoesäuremethylester in Anisol (LUND, *Am. Soc.* **49**, 1349). — F: 184°.

4. ***2.4.2′.4′.2″.4″.α-Heptaoxy-triphenylmethan, 2.4.2′.4′.2″.4″-Hexaoxy-triphenylcarbinol*** $C_{19}H_{16}O_7 = [(HO)_2C_6H_3]_3C\cdot OH$.

2.4.2′.4′.2″.4″-Hexamethoxy-triphenylcarbinol $C_{25}H_{28}O_7 = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3]_3C\cdot OH$ (E I 596). Ist bei p_H 4,6 farblos, bei p_H 2,6 rosarot (KOLTHOFF, *Am. Soc.* **49**, 1219). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Carbinols sowie Absorptionsspektren von Salzen im sichtbaren und ultravioletten Gebiet in 50%igem wäßrigem Aceton: LUND, *Am. Soc.* **49**, 1356, 1358. Elektrische Leitfähigkeit des Sulfats in Aceton bei 25°: L., *Am. Soc.* **49**, 1355. Basizität: KO.; L., *Am. Soc.* **49**, 1354.

H. Oktaoxy-Verbindungen.

1. Oktaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_8$.

2.3.5.6.2′.3′.5′.6′-Oktaoxy-diphenylmethan $C_{13}H_{12}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge bei der Kondensation von 1.2.4.5-Tetraoxy-benzol mit Formaldehyd in verd. Salzsäure (MUKERJI, *Soc.* **121**, 549). — Nadeln (aus Aceton). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Äther.

2. Oktaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_8$.

1. **3.4.5.2′.5′.3″.4″.5″-Oktaoxy-terphenyl, 2.5-Bis-[3.4.5-trioxy-phenyl]-hydrochinon, Dipyrogallylhydrochinon** $C_{18}H_{14}O_8$, s. nebenstehende Formel.

Oktaacetat, 3.4.5.2′.5′.3″.4″.5″-Oktaacetoxy-terphenyl $C_{34}H_{30}O_{16} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kondensation von Chinon mit Pyrogallol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und Kochen des entstandenen schwarzen Chinhydrons mit Zinkstaub und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (PUMMERER, HUPPMANN, *B.* **60**, 1448). — Nadeln (aus 10%iger Essigsäure). F: 158°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in siedendem Wasser und Äther. Unlöslich in Natronlauge.

2. **2.4.6.2′.4′.2″.4″.α-Oktaoxy-triphenylmethan, 2.4.6.2′.4′.2″.4″-Heptaoxy-triphenylcarbinol** $C_{19}H_{16}O_8 = {}^{2.4.6}(HO)_3C_6H_2\cdot C(OH)\cdot[C_6H_3(OH)_2{}^{2.4}]_2$.

2.4.6.2′.4′.2″.4″-Heptamethoxy-triphenylcarbinol $C_{26}H_{30}O_8 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot C(OH)[C_6H_3(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-phenylmagnesiumjodid und 2.4.6-Trimethoxy-benzoesäure-äthylester in Äther (LUND, *Am. Soc.* **49**, 1349). — F: 147° (L.). Ist bei p_H 7,0 farblos, bei p_H 5,0 rot (KOLTHOFF, *Am. Soc.* **49**, 1219). Elektrische Leitfähigkeit des Sulfats in Aceton bei 25°: L., *Am. Soc.* **49**, 1355. Basizität: Ko.; L., *Am. Soc.* **49**, 1354.

3. Oktaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_8$.

α.β-Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-α.β-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylen, 2.4.2′.4′.3″.4″.3‴.4‴-Oktaoxy-tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}O_8$ = $\frac{(HO)_2^{2.4}C_6H_3}{(HO)_2^{3.4}C_6H_3}>C:C<\frac{C_6H_3(OH)_2^{2.4}}{C_6H_3(OH)_2^{3.4}}$.

α.β-Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-α.β-bis-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-äthylen, 2.4.2′.4′.4″.4‴-Hexaoxy-3″.3‴-dimethoxy-tetraphenyläthylen, Vanillylidenresorcin $C_{28}H_{24}O_8$ = $\frac{(HO)_2^{2.4}C_6H_3}{(HO)^4(CH_3\cdot O)^3C_6H_3}>C:C<\frac{C_6H_3(OH)_2^{2.4}}{C_6H_3(O\cdot CH_3)^3(OH)^4}$. *B.* Bei der Kondensation von Resorcin mit Vanillin in heißem Eisessig (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 93). — Nadeln (aus Benzylalkohol). Verfärbt sich beim Erhitzen.

„Vanillylidenresorcin-hexaacetat" $C_{40}H_{36}O_{14}$ = $\frac{(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3}{CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)}>C:C<\frac{C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2}{C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}$. Das Mol.-Gew. ist in Benzol kryoskopisch bestimmt. — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 323° (FABRE, *A. ch.* [9] **18**, 94). Löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer löslich in kaltem Nitrobenzol.

4. Oktaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_8$.

Oktaoxy-Verbindungen $C_{28}H_{18}O_8$.

1. ***1.2.7.10.1′.2′.7′.10′-Oktaoxy-dianthranyl-(9.9′)*** $C_{28}H_{18}O_8$, Formel I.

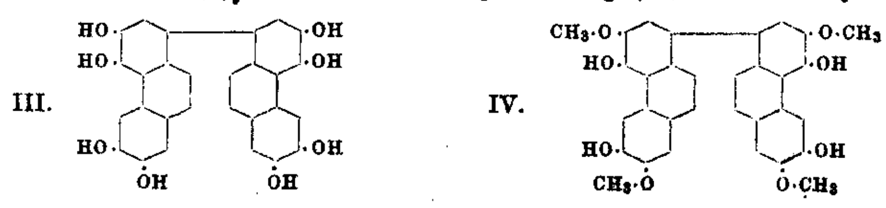
1.2.7.10.1′.2′.7′.10′-Oktaacetoxy-dianthranyl-(9.9′) $C_{44}H_{34}O_{16}$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_4C_{14}H_5\cdot C_{14}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch mehrwöchiges Aufbewahren einer Lösung von 1.2.7.10-Tetraacetoxy-anthracen in Eisessig am Sonnenlicht (HARDACRE, PERKIN, *Soc.* **1929**, 192). — Krystalle (aus Eisessig). F: 239—240°.

2. ***2.3.4.10.2′.3′.4′.10′-Oktaoxy-dianthranyl-(9.9′)*** $C_{28}H_{18}O_8$. Formel II, ist desmotrop mit 2.3.4.2′.3′.4′-Hexaoxy-9.9′-dihydro-dianthron, Syst. Nr. 888.

2.3.4.10.2′.3′.4′.10′-Oktaacetoxy-dianthranyl-(9.9′) $C_{44}H_{34}O_{16}$=$(CH_3\cdot CO\cdot O)_4C_{14}H_5\cdot C_{14}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Erwärmen von 2.3.4.2′.3′.4′-Hexaoxy-9.9′-dihydro-dianthron oder dessen Hexaacetat mit Essigsäureanhydrid und Pyridin, neben anderen Produkten (BREARE, PERKIN, *Soc.* **123**, 2608). — Prismen (aus Aceton). Schmilzt oberhalb 300°.

3. ***3.4.6.7.3′.4′.6′.7′-Oktaoxy-diphenanthryl-(1.1′)*** $C_{28}H_{18}O_8$, Formel III.

4.6.4′.6′-Tetraoxy-3.7.3′.7′-tetramethoxy-diphenanthryl-(1.1′), Disinomenol-(1.1′) $C_{32}H_{26}O_8$, Formel IV. *B.* Durch Verseifen des Tetraacetats mit alkoh. Kalilauge (GOTO, SUZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* **4**, 110; *C.* **1929** II, 751). Neben Sinomenol (S. 1134) beim Kochen von Sinomenin (Syst. Nr. 3241) mit 66%iger Kalilauge (G., *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 415;



C. **1926** II, 2308; **1927** I, 1304). — Schmilzt nicht bis 310° (G., S.). — Gibt bei der Oxydation mit ammoniakalischer Silberlösung in Aceton eine blaue Färbung (Empfindlichkeit 1:50000). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich purpurrote Flocken aus.

3.4.6.7.3′.4′.6′.7′-Oktamethoxy-diphenanthryl-(1.1′), Disinomenol-(1.1′)-tetramethyläther $C_{36}H_{34}O_8 = (CH_3\cdot O)_4C_{14}H_5\cdot C_{14}H_5(O\cdot CH_3)_4$. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt (GOTO, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 8, 414; *C.* **1926** II, 2308; *C.* **1927** I, 1304). — Nadeln. F: 240° (G.; G., SUZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* **4**, 110; *C.* **1929** II, 751). Schwer löslich in Methanol (G.) und in kaltem Aceton (G., S.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichbraun und scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen violetten Niederschlag aus (G.).

3.7.3′.7′-Tetramethoxy-4.6.4′.6′-tetraäthoxy-diphenanthryl-(1.1′), Disinomenol-(1.1′)-tetraäthyläther $C_{40}H_{42}O_8 = (C_2H_5\cdot O)_2(CH_3\cdot O)_2C_{14}H_5\cdot C_{14}H_5(O\cdot CH_3)_2(O\cdot C_2H_5)_2$. F: 184° (GOTO, SUZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* **4**, 110; *C.* **1929** II, 751).

3.7.3′.7′-Tetramethoxy-4.6.4′.6′-tetraacetoxy-diphenanthryl-(1.1′), Disinomenol-(1.1′)-tetraacetat $C_{40}H_{34}O_{12} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2(CH_3\cdot O)_2C_{14}H_5\cdot C_{14}H_5(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt. — *B.* Beim Erhitzen von Disinomenin (Syst. Nr. 3638) oder Pseudodisinomenin (Syst. Nr. 3638) mit Acetanhydrid im Rohr auf 180° (GOTO, SUZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* **4**, 110; *C.* **1929** II, 751; GOTO, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 414; *C.* **1927** I, 1304). — Krystalle (aus Benzol). F: 253° (G., S.). Sehr schwer löslich in Methanol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichbraun und scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen violetten Niederschlag aus (G.).

4. ***2.3.5.6.2′.3′.5′.6′-Oktaoxy-diphenanthryl-(4.4′)*** $C_{28}H_{18}O_8$, Formel V.

3.3′-Dioxy-2.5.6.2′.5′.6′-hexamethoxy-diphenanthryl-(4.4′), Disinomenol-(5.5′)-dimethyläther-(4.4′) $C_{34}H_{30}O_8$, Formel VI. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt (GOTO, TAKUBO, *Bl. chem. Soc. Japan* **6**, 130; *C.* **1931** II, 1708). — *B.* Beim Erhitzen von methylschwefelsaurem O-Methyl-sinomenin-violeomethin-hydroxymethylat (Syst. Nr. 1879) mit 2%iger Natronlauge (G., *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 168; *C.* **1926** II, 2309; G., T.). — Prismen (aus Eisessig oder Chloroform). F: 310° (G.; G., T.). — Die bräunliche Lösung in konz. Schwefelsäure gibt beim Verdünnen mit Wasser einen grünen Niederschlag (G., T.).

2.3.5.6.2′.3′.5′.6′-Oktamethoxy-diphenanthryl-(4.4′), Disinomenol-(5.5′)-tetramethyläther $C_{36}H_{34}O_8 = (CH_3\cdot O)_4C_{14}H_5\cdot C_{14}H_5(O\cdot CH_3)_4$. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt (GOTO, TAKUBO, *Bl. chem. Soc. Japan* **6**, 131; *C.* **1931** II, 1708). — *B.* Beim Behandeln von Sinomenin (Syst. Nr. 3241) oder von methylschwefelsaurem O-Methyl-sinomenin-violeomethin-hydroxymethylat (Syst. Nr. 1879) mit Dimethylsulfat und Natronlauge (G., *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 168; *C.* **1926** II, 2309; G., T.). — Krystalle (aus Aceton oder Chloroform + Alkohol). F: 283° (G.; G., T.). Leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Alkohol, Aceton und Äther (G., T.). — Die braune Lösung in konz. Schwefelsäure gibt beim Verdünnen mit Wasser einen grünen Niederschlag (G., T.).

I. Enneaoxy-Verbindungen.

2.4.5.2′.4′.5′.2″.4″.5″-Enneaoxy-triphenylmethan $C_{19}H_{16}O_9 = [(HO)_3C_6H_2]_3CH$.

Tris-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-methan, 2.4.5.2′.4′.5′.2″.4″.5″-Enneamethoxy-triphenylmethan $C_{28}H_{34}O_9 = [(CH_3\cdot O)_3C_6H_2]_3CH$ (E I 598). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig unter Kühlung 5-Nitro-1.2.4-trimethoxy-benzol (SZÉKI, *B.* **62**, 1374). [HOMANN]

Register.

A.

Abíes Pindrow, Sesquiterpenalkohol aus — 516.
Abietinol 555.
Abietylalkohol 555.
Acenaphthen, Verbindung mit Pikrinsäure 260.
Acenaphthenchinon, Tetraoxyverbindungen aus — 1133, 1140.
Acenaphthenol 628.
Acetaldehyd-bisacetoxyphenylacetal 817, 913.
— bisnaphthylselenomercaptal 590, 614.
— bisoxyphenylacetal 817, 913.
— dinaphthylacetal 600.
— diphenäthylacetal 451.
Acetessigsäure-bornylester 86.
— menthylester 48.
Acethydroximsäurebornylester 88.
Acetimino-bornyläther 88.
— naphthyläther 580, 601.
— phenyläther 154.
Aceton-benzylisothiosemicarbazon 435.
— bisnaphthylselenomercaptol 590, 614.
— bistribromphenylacetal 194.
— oxalsäurementhylester 48.
Acetophenonpinakon 979.
Acetoxy-äthylbenzol 444.
— äthylnaphthalin 619.
— anthracen 670.
— benzhydrylanthracen 735.
— benzoanthracen 704.
— benzylacetat 879.
— benzylalkohol 879.
— benzylanthracen 714.
— benzylchlorid 332.
— benzylidendihydroanthracen 718.
— benzylnaphthalin 680, 681.
— butylbenzol 485, 488.
— chlormethylbenzol 332.
— cyclohexen 59, 60, 61.
— dibenzyl 638.
— dimethyltetrahydroanthracen 650.
Acetoxy-diphenyl 623.
— diphenylbutan 647.
— diphenylhexan 652.
— diphenylpropen 663, 664.
— fluoren 655.
— hemellitol 480.
— isopropylphosphonsäurediphenylester 164.
— mesitylen 484.
Acetoxymethyl-äthylbenzol 477, 478, 479.
— anthracen 677, 678.
— bisacetoxymethylbenzol 1088.
— cyclohexen 61.
— cyclohexyläther 10.
— diphenylpropan 648.
Acetoxymethylen-bicycloheptan 100.
— diphenylmethan 660.
Acetoxymethyl-fluoren 661.
— naphthalin 617.
— phenäthyläther 450.
— phenylpropan 490.
— tetraphenylmethan 727.
Acetoxy-naphthylacetylmercaptonaphthyläther 946.
— nitrovinylbenzol 521.
— oktahydroanthracen 563.
— oktahydrophenanthren 564.
— phenanthren 674.
— phenylanthracen 711.
— phenylchlorphenylpropen 663.
— phenylpropen 530.
— phenyltolylpropen 665.
— propylbenzol 471.
— pseudocumol 482, 483.
— tetrahydroanthracen 642.
— tetralin 538.
— tolylanthracen 718.
— trichloroxyäthylbenzol 887.
— triphenyläthylen 706.
— triphenylcarbinol 1012.
— triphenylmethan 692.
— triphenylpropin 713.
— trisacetylmercaptonaphthalin 1125.
— xylol 454, 455, 457, 458, 459, 463, 465, 467, 469.
Acetyl-brenztraubensäurementhylester 48.
— daucol 115.
Acetylenyl- s. a. Äthinyl-.
Acetylenyl-anisol 558.
— cyclohexanol 100.
— cyclohexanolacetat 100.
— cyclohexanolallophanat 100.
— menthanol 106, 1245.
— menthanolacetat 106.
— phenylcarbinol 558.
Acetyl-malonsäuredimenthylester 48.
— propylphenyläther 152.
— propyltolyläther 378.
Acinitromethoxytoluol 389.
Acrylsäure-benzylester 418.
— menthylester 43.
— phenylester 156.
Adipinsäure-bismethylcyclohexylester 19.
— dicyclohexylester 11.
— dimenthylester 45.
— menthylester 45.
Adronol 8.
Adronolacetat 11.
Äpfelsäurebisnitrobenzylester 426.
Äthansulfonsäurephenylester 163.
Äthenyl- s. Vinyl-.
Äthinyl- s. a. Acetylenyl-.
Äthinyl-borneol 513.
— nopinol 509.
Äthoxalylessigsäurebenzylester 421.
Äthoxy-acetoveratron 780.
— acetoxypropenylbenzol 919.
— äthoxyphenyldiäthoxybenzhydrylideninden 1148; polymeres 1148.
— äthylanthracen 679.
— äthylbenzol 446, 449.
— äthylbenzylsulfid 430.
— äthylbenzylsulfon 430.
— anisol 780, 814, 840.
— anthracen 670.
— benzhydrol 965.
— benzylalkohol 878.
— cyclohexen 60, 61.
— diacetoxynaphthalin 1094.

Äthoxy-diphenyläthylen 659.
— diphenylcarbinol s. Äthoxybenzhydrol.
— diphenyldihydroanthracen 729.
— diphenylmethan 630.
— ditolyläthylen 666.
— essigsäure menthylester 47.
— fluoren 655.
— hemellitol 480.
— isopropylbenzol 477.
— isopropyltribromphenyl≈äther 194.
— mercaptobenzol 796, 852.
— mesitylen 484.
Äthoxymethyl-benzylalkohol 888, 890, 891.
— benzylbromid 457, 466, 469.
— cyclohexylcarbinol 751.
— dicyclohexylcarbinol 761.
Äthoxymethylen-diphenyl≈methan 659.
— malonsäuredimenthylester 47.
Äthoxymethyl-fluoren 661.
— mercaptobenzol 852.
— naphthalin 618.
— oxyäthylbenzol 897.
— phenäthyläther 450.
— phenäthylalkohol 897.
— phenylpropan 490.
— tetraphenylmethan 726.
Äthoxy-naphthalin 578, 598.
— phenanthren 674.
— phenanthroxyl 1004.
— phenylacetonylsulfon 797; s. a. 853.
— phenyljodidchlorid 198.
— phenyloxyphenyläthylen 659.
— phenylpropin 558.
— phenylstilben 705.
Äthoxyphenylsulfon-aceton 797, 853.
— acetonitril 854.
— acetonoxim 797.
— acetonsemicarbazon 853.
— tolylsulfonaceton 797, 854.
Äthoxy-propylbenzol 471, 475.
— propylbenzylalkohol 900.
— propylbenzylsulfid 431.
— propylbenzylsulfon 431.
— pseudocumol 482.
— styrol 521, 522.
— tetralin 537, 541.
— tetraphenylmethan 725.
— thiophenol 796, 852.
— toluol 329, 352, 376.
— trimethylbicyclohepten 104.
— triphenyläthylen 706.
— triphenylmethan 684, 689.
— triphenylpropen 708.
Äthoxy-triphenylpropin 713.
— triphenyltelluroniumhy≈droxyd 802.
— vinylbenzol 521, 522.
— xylol 453, 455, 463, 467.
Äthyl-aminpikrat 267.
— anisol 444.
— anisylcarbonat 883.
— anthranyläther 670.
— benzhydrol 646.
— benzhydryläther 632.
Äthylbenzyl-äther 409.
— ätherperoxyd 409.
— alkohol 479.
— carbinolmethyläther 486.
— carbonat 419.
— malonat 418.
— sulfid 427.
Äthylbismethoxyphenyl≈äthylen 994.
Äthylbrom-cyclohexyläther 13.
— dimethylphenyläther 460.
— dinitromethylphenyläther 363.
— methylbenzyläther 457, 466, 469.
— naphthylmethyläther 617.
— phenyläther 184, 185.
— phenylcarbinol 472.
— phenylsulfid 300.
Äthylbutyl-cyclopropylcarbi≈nol 54.
— methoxyphenyläthylen≈glykol 1090.
— phenyläthylenglykol 908.
— phenylcarbinol 513.
Äthyl-carvacryläther 493.
— chlorcyclohexyläther 13.
— chlorphenyläther 171, 176.
— cinnamyläther 527.
— cinnamylcarbonat 528.
— crotonsäuretolylester 379.
— cyclohexanol 26.
— cyclohexenyläther 60, 61.
— cyclohexyläther 9.
— cyclohexylcarbinol 33.
— cyclohexylcyclohexanol 98.
— cyclohexylidencyclohexa≈nol 107.
— cyclopentanol 24.
— cyclopentanolallophanat 25.
— cyclopentyläther 3.
— cyclopentylcarbinol 31.
— cyclopentylsulfid 4.
— cyclopentylsulfoxyd 4.
— dekalyläther 73.
— dibromcyclohexyläther 14.
— dibrommethylphenyläther 334.
— dichlormethylphenyläther 332.
— dichlorphenylanthranyl≈äther 711.
Äthyl-dihydroanthranol 666.
— dimethoxybenzyläther 1084.
— dimethoxyphenylcarbinol 1087.
— dimethylphenyläther 453, 455, 463, 467.
Äthyldinitro-methylphenyl≈äther 341.
— naphthyldisulfid 590.
— phenyläther 242, 245.
— phenylcarbonat 244.
Äthyldiphenyl-äthylenglykol 978, 980.
— butanol 652, 653.
— carbinol 646.
— pentanol 653.
— propandiol 981.
— propylalkohol 651.
— vinyläther 659.
Äthyl-diresorcintetraacetat 1130.
— ditolylvinyläther 666.
Äthylenbis-benzylsulfid 430.
— benzylsulfon 430.
— benzylsulfoxyd 430.
— hydrochinondiäthylcarbo≈nat 844.
— methylbenzhydrol 1039.
— methylbenzhydroldime≈thyläther 1039.
— phenylsulfid 291.
— phenylsulfon 291.
— phenylsulfoxyd 291.
— tolylsulfid 396.
— tolylsulfon 396.
— tolylsulfoxyd 396.
Äthylen-dieugenol 923.
— diisoeugenol 919.
Äthylenglykol-anthryläther 669.
— benzyläther 413.
Äthylenglykolbis-acetoxy≈phenyläther 843.
— carbäthoxyoxyphenyl≈äther 844.
— dinitrophenyläther 243.
— methoxyallylphenyläther 923.
— methoxyphenyläther 816, 842.
— methoxypropenylphenyl≈äther 919.
— methoxypropylphenyl≈äther 893.
— nitromethoxypropyl≈phenyläther 893.
— nitrophenyläther 223.
— oxyphenyläther 815, 842.
— phenoxyäthoxyphenyl≈äther 782, 842.
— phenoxypropyloxyphenyl≈äther 782, 843.
— tetrabromphenyläther 196.
— tribromphenyläther 194.

Äthylenglykol-bistriphenyl-methyläther 691.
— chlorphenyläther 172.
— dibenzyläther 413.
— dinitrophenyläther 243.
— diphenyläther 150.
— dithymyläther 498.
— methoxyphenyläther 815.
— methyläthertriphenyl-methyläther 691.
— naphthyläther 579, 600.
— nitromethylphenyläther 389.
— nitronaphthyläther 585.
— nitrophenyläther 210, 222.
— nitrosophenyläther 205.
— oxyphenyläther 782.
— phenyläther 150.
— phenyläthermethoxy-phenyläther 782, 842.
— phenylätheroxyphenyl-äther 782, 842.
— tolyläther 329, 352.
— triphenylmethyläther 691.
Äthylentetrahydro-anthra-chinon 1005.
— naphthochinon 959.
Äthyl-epibornyläther 91.
— fluorphenyläther 169, 170.
— guajacol 885.
— hydrobenzoin 978, 979.
— hydrochinondiacetat 885.
Äthyliden-bisnaphthylselenid 590, 614.
— dinaphthol 1029.
— diphenol 971.
— diresorcin 1130.
Äthylisobutyl-cyclopropyl-carbinol 55.
— phenyläthylenglykol 908.
Äthylisopropyl-bromessig-säurebornylester 88.
— bromessigsäurementhyl-ester 43.
— cyclohexenol 93.
— phenyläther 477.
— phenyläthylenglykol 907.
— phenylcarbinol 511.
Äthyl-jodcyclohexyläther 14.
— jodmethylphenyläther 337.
— jodphenylsulfid 303.
— kresol 477, 478, 479.
— menthanol 56.
Äthylmercaptotriphenyl-carbinol 1012.
— chlormethan 684.
— methan 684.
Äthylmesityläther 484.
Äthylmethoxyphenyl-äthylenglykol 1088.
— butandiol 1090.
— carbonat 844.
— hexandiol 1090.
Äthylmethylcyclohexylsulfid 22.
Äthyl-naphthol 619, 620.
— naphthyläther 578, 598.
— naphthyldisulfid 612.
— naphthylmethyläther 618.
— naphthylselendioxyd 614.
— naphthylselenid 590.
— naphthylselenon 614.
— nitroäthoxybenzyläther 880, 884.
— nitromethoxyphenyl-carbonat 850.
— nitromethylphenyläther 338, 360.
— nitrophenyläther 210, 214, 221.
— nitrophenylcarbonat 223.
— nitrophenylsulfid 304, 309.
— nitrophenylsulfon 310.
— pentabromphenyläther 198.
— pentylcyclopropylcarbinol 56.
Äthylphenäthyl-äther 446, 450.
— carbinol 504, 505.
— carbinolacetat 504.
— carbinolformiat 504.
— carbinolpropionat 504.
— carbonat 451.
— formal 450.
Äthyl-phenol 442, 443.
— phenoxyessigsäure 442, 443, 444.
— phenoxymalonsäure 160.
— phenoxymalonsäuredi-äthylester 160.
Äthylphenyl-acetat 444.
— äther 142.
— äthylenglykol 899.
— benzyläthylenglykol 981.
— benzylbutanol 653.
— butandiol 905.
— butanol 511.
— butylalkohol 511.
— carbinol 470.
— carbinolurethan 471.
— carbonat 156.
— disulfid 294.
— hexandiol 908.
— isobutyläther 490.
— methoxyphenyläthylen-glykol 1100.
— methoxyphenylbutanol 984.
— methoxyphenylbuten 667.
— methoxyphenylcarbinol 977.
— methylmercaptan 470.
— pentandiol 907.
— phenol 641.
— propyläther 471, 475.
— propylalkohol 505.
— propylcarbonat 471.
— selendibromid 317.
— selendichlorid 317.
Äthylphenyl-selendihydroxyd 317.
— selenid 317.
— selenoxyd 317.
— selenoxynitrat 317.
— sulfid 287.
— sulfon 288.
— sulfoxyd 288.
— tolylbutanol 654.
Äthyl-phloroglucintrimethyl-äther 1084.
— pikrat 281.
— propenylphenylcarbinol 547.
— propylcyclopentanol 53.
— propylcyclopropylcarbinol 37.
— propylphenyläthylenglykol 907.
— propylphenylcarbinol 510.
— pseudocumenol 509.
— pseudocumenyläther 482.
— quecksilberthiophenolat 286.
— resorcin 885, 886.
— resorcindimethyläther 885, 886.
— styryläther 522.
— styrylcarbinol 544.
— styrylchlormethan 544.
— tetrabrommethylphenyl-äther 359.
— tetralyläther 537, 541.
— tetraphenylallyläther 730.
— thiocarbamidsäurebornyl-ester 87.
— thiophenol 443.
— thymyläther 498.
— tolyläther 329, 352, 376.
— tolylcarbinol 490, 491.
— tolylcarbonat 353.
— tolylsulfid 393.
— tribrommethylphenyläther 358.
— tribromphenyläther 194.
— trichlordimethylphenyl-äther 460.
— trichlormethylphenyläther 356.
— trichlorphenyläther 180.
— tricyclenyläther 105.
— trimethylphenyläther 480, 482, 484.
— trinitrophenyläther 281.
— triphenylmethyläther 689.
— triphenylvinyläther 706.
— trityläther 689.
— veratrol 885.
— xanthogenphenylenthio-glykolsäure 855.
Äthylxanthogensäure-carb-oxymethylmercapto-phenylester 855.
— oxymethylphenylester 881.
— tritylester 695.

Äthylxylenyläther 453, 455, 463, 467.
Alanin-butylesterpikrat 278.
— cholinpikrat 276.
— isobutylesterpikrat 278.
— methylamidinpikrat 278.
— oxyäthylamidpikrat 278.
Alanylcolaminpikrat 278.
Alban 569.
Alkorcin 904.
Allobetulenol-bisbrombenzoat 943.
— dibenzoat 943.
Allobetulin 939.
Allobetulin-acetat 939.
— anisat 940.
— benzoat 940.
— brombenzoat 940.
— formiat 939.
— nitrobenzoat 940.
— phthalat, saures 940.
— succinat, saures 940.
Allobetulon 941.
Allobetulon-oxim 941.
— phenylhydrazon 941.
Allocholesterin 557.
Allolupeol 572.
Allolupeol-acetat 572.
— formiat 572.
Allomethylbornylenglykol 760.
Allophansäure-benzylester 419.
— chlorphenylester 172.
— dimethylphenylester 460, 467.
— methylcyclohexylester 19.
— phenylester 157.
— tolylester 353, 380.
— trimethylphenylester 482.
Allozimtalkohol 528.
Allyl-allylphenyläther 529.
— anisol 528, 529.
— benzylsulfid 428.
Allylbrenzcatechin 920, 921.
Allylbrenzcatechin-äthyläther 923.
— methyläther 921, 923; s. a. 920.
— methylätheräthyläther 923.
— methylätherbromäthyläther 920.
— methylätherdiäthylaminoäthyläther 920.
— methylätherdimethylaminoäthyläther 920.
Allyl-bromcyclohexyläther 13.
— carvacryläther 494.
— chlornitrophenyläther 227.
— chlorphenyläther 172.
— cinnamylcarbonat 528.
— cyclohexyläther 10.
— diallylphenyläther 561.
— dibromphenyläther 189.
Allyl-dimethylphenyläther 459, 463.
— dinitrophenyläther 242.
— diphenyläthylenglykol 995.
— diphenylcarbinol 666.
— guajacol 920; s. a. 921, 923.
— hydrobenzoin 995.
— hydrobenzoinacetat 995.
— hydrochinondimethyläther 921.
— hydrochinonmethyläther 920.
— kresol 534.
— kresoldibromid 490.
— methylcyclohexyläther 19, 24.
— nitrophenyläther 210, 214, 222.
— nitrophenylsulfid 305, 310.
Allyloxy-allylbenzol 529.
— dimethylpropylbenzol 508.
— diphenyl 623.
— phenyläther 780.
— triphenylmethan 690.
— xylol 459, 463.
Allyl-phenäthylcarbonat 451.
— phenol 528, 529.
— phenyläther 146.
— phenylcarbinol 533.
— pikrat 281.
— pyrogalloldimethyläther 1093.
— pyrogalloltrimethyläther 1093.
— resorcindimethyläther 920.
— resorcinmethyläther 920.
— tetralyläther 537.
— thymol 550.
— thymyläther 498.
— tolyläther 329, 377.
— tolylsulfid 394.
— tribromphenyläther 194.
— trinitrophenyläther 281.
— tritylather 690.
— xylenol 545, 546.
— xylenolallyläther 546.
— xylenolmethyläther 546.
— veratrol 923.
Aluminium-benzylat 408.
— phenolat 137.
Ambrettemoschus 508.
Ameisensäure-benzylester 415.
— bornylester 85.
— cyclohexylester s. Cyclohexylformiat.
— isobornylester 90.
— menthylester 42.
— phenylester 153.
Amino-amyltolyläther 381.
— butyloxyphenyläther 818.
— butylphenyläther 162.
Aminoessigsäure- s. a. Glycin-.
Aminoessigsäurebenzylester 422.
Amino-methylphenyloxybenzyläther 139.
— phenoxyacetylcrotonsäureäthylester 161.
— phenoxyacetylcrotonsäurenitril 162.
— phenoxypropylaminobutan 162.
— propylphenyläther 162.
Ammonium-naphtholat 578, 597.
— pikrat 262.
— thiomolybdänsäurebrenzcatechinat 774.
— thiophenolat 286.
— thoriumbrenzcatechinat 772.
— zirkonbrenzcatechinat 772.
Amyl- s. a. Isoamyl-, Pentyl-.
Amyl-aminpikrat 272.
— oxyessigsäurementhylester 47.
— phenol 506.
— resorcin 902.
Amyrandion 570.
Amyrandionoxim 570.
Amyranonol 570.
Amyranonylacetat 570.
Amyrenol 568, 569.
Amyrenonylacetat 569.
Amyrin 568, 569.
Amyrin-acetat 569, 571.
— acetatoxyd 570.
— formiat 569, 570.
— oxyd 570.
— ozonid 569, 570.
— palmitat 571.
— stearat 571.
Amyrol 109.
Amyronoxyd 570.
Anacardol 518.
Anal 8.
Anethol 522, 523.
Anethol, polymeres 525.
Anethol-bromhydrin 894.
— dibromid 470.
— dirhodanid 1087.
— glykol 1087.
— glykolacetat 1087.
— nitrosochlorid 525.
Anhydrorhapontigenin 1132.
Anisalkohol 883.
Anisoin 525.
Anisol 139.
Anisyl- s. a. Methoxybenzyl-, Methoxyphenyl-.
Anisyl-bromid 384.
— butyrat 883.
— camphen 621.
— chlorid 383.
— dimethylcarbinol 896.
— hydrobenzoin 1110.
Anisyliden-fluoren 712.
— inden 680.

Anisylisobutyrat 883.
Anol 523.
Anthracen, Verbindungen mit Pikrinsäure 261.
Anthracen-dithiochlorid 673.
— thioglykolsäure 669, 672.
Anthrahydrochinon 1000.
Anthrahydrochinon-dimethyläther 1000.
— dischwefelsäure 1000.
Anthranol 670.
Anthranyl-acetat 670.
— dithiochlorid 673.
— dithiodimethylamin 674.
— mercaptoessigsäure 672.
— mercaptoessigsäureamid 673.
— mercaptoessigsäurechlorid 672.
— mercaptoessigsäuremethylester 672.
— rhodanid 672.
— thioglykolsäure 672.
— thioschwefelsäure 673.
Anthrapinakon 1049.
Anthrapurpurinanthranol 1133.
Anthrol 669.
Anthrol-acetat 669.
— äthyläther 669.
Anthryl-mercaptoessigsäure 669.
— thioglykolsäure 669.
Antiarol 1118.
Antiarolacetat 1119.
Antimonbrenzcatechinat 773.
Apiolol 1124.
Apiolol-acetat 1124.
— methyläther 1124.
Apionol-tetraacetat 1118.
— tetramethyläther 1118.
Apoallobetulin 940.
Apoborneol 64.
Apocarnitinpikrat 279.
Apogossypol 1165.
Apogossypol-hexaacetat 1166.
— hexamethyläther 1166.
Apotricyclol 103.
Aquopentammin-chrompikrat 264.
— kobaltpikrat 264.
Aquopikratodiäthylendiaminkobaltpikrat 274.
Arachinsäurementhylester 46.
Argininpikrat 278.
Aristol 497.
Arsenigsäuretriphenylester 168.
Asaron 1092.
Aster indicus, Alkohole aus — 93, 517.
Atractylol 110, 1245.
Australol 476.
Azelainsäuredimenthylester 45.
Azelainsäurementhylester 45.
Azelaylpinakon 762.
Azidotrimethoxytriphenylmethan 1106.

B.

Balanophorin 571.
Barium-phenolat 137.
— pikrat 264.
Behensäurephenylester 155.
Benzaldehyddinaphthylacetal 1045.
Benzaurin-diacetat 1108.
— diäthyläther 1108.
— dibenzyläther 1108.
— dimethyläther 1108.
Benzdithiol 799.
Benzhydrol 631.
Benzhydrol-äthyläther 632.
— methyläther 632.
Benzhydryl-acetat 634.
— anisol 684.
— anthranol 735.
— anthranylacetat 735.
— butylalkohol 651.
— carbinol 640.
— diphenyläther 684.
— fluorenol 730.
— guajacol 1010.
— kresol 697.
— mercaptan 635.
— milchsäure 634.
— naphthol 722.
— oxybenzhydryldiphenyl 741.
— oxydimethyltriphenylmethan 700.
— oxypropionsäure 634.
— palmitat 634.
— phenetol 684.
— phenol 682, 684.
— stearat 634.
— triphenylcarbinol 738.
— veratrol 1010.
— xanthogensäureamid 634.
— xanthogensäuremethylester 634.
— xylenolbenzhydryläther 700.
Benzildikalium 989.
Benzochinon-diphenylmethid, polymeres 683.
— methid, polymeres 689.
Benzoinpinakon 1144.
Benzol, Verbindung mit Pikrinsäure 259.
Benzolazooxyoktahydrophenanthren 564.
Benzolsulfensäure-chlorid 295.
— diäthylamid 296.
— dimethylamid 296.
— imid 296.
— methylester 294.
Benzpinakolinalkohol 726.
Benzpinakon 1034.
Benzpinakondiphenyläther 1034.
Benzyl-acetat 415.
— acetonylsulfid 432.
— acetonylsulfon 433.
— acetonylsulfoxyd 433.
— acetylcystein 437.
— acetylisothioharnstoff 434.
— acrylat 418.
— äther 412.
— äthylenglykol 895.
— äthylenglykoldiacetat 896.
— äthylenglykolmethyläther 895.
— äthylenglykolmethylätherallophanat 896.
— äthylenglykolphenyläther 896.
— alkohol 403.
— alkoholdisulfid 881.
— alkoholsulfid 881.
— allophanat 419.
— anisol 630; s. a. 629.
— anthranylacetat 714.
— anthranyldisulfid 673.
— benzhydryldihydroanthranol 739.
— benzhydrylsulfid 636.
— benzylmercaptoacetylisoharnstoff 436.
— bromformiat 419.
— butanol 505.
— butylalkohol 505.
— butyrat 417.
— capronat 417.
— caprylat 417.
— carbäthoxyisothiosemicarbazid 435.
— carbinol 448.
— carbonat 419.
— chlorpropionat 417.
— cyclohexandiol 930.
— cyclohexanol 550, 551.
— cystein 437.
— decenol 554.
— dibenzylphenyläther 698.
— dihydroanthranol 708, 709.
— dihydrocarveol 567.
— dithioformiat, trimeres 433.
— formal 414.
— formiat 415.
— fumarat 418.
— glykolatschwefelsäure 420.
— guajacol 963.
— heptanol 515.
— heptenol 552.
— hexenol 550.
— hydrobenzoin 1018, 1019.
— hydrochinonmethyläther 964.
— hypochlorit 407.

Benzyliden-dinaphthol 1045.
— dithymol 1021.
— dithymoldiacetat 1021.
— dithymoldimethyläther 1021.
— resorcin 1144.
Benzyl-isobutyrat 417.
— isomenthol 554.
— isopropylalkohol 486.
— isothioharnstoff 434.
Benzylisothiosemicarbazid 434.
Benzylisothiosemicarbazid-carbonsäureäthylester 435.
— thiocarbonsäureamid 435.
— thiocarbonsäurebenzylester 435.
Benzyl-isovalerianat 417.
— isuretin 422.
— kresol 640, 641.
— lactat 420.
— laurat 417.
— menthenol 567.
— mercaptan 427.
Benzylmercapto-acetaldehyddibenzylmercaptal 432.
— acetaminopropionsäure 437.
— aceton 432.
— acetonsemicarbazon 433.
— äthylalkohol 430.
— aminopropionsäure 437.
— benzylsulfonäthylen 431.
— bisbenzylsulfonäthan 432.
— crotonsäure 436.
— crotonsäureäthylester 436.
— crotonsäuremethylester 436.
— diäthyläther 430.
— diphenylmethan 636.
— essigsäure 435.
— essigsäureäthylester 436.
— essigsäurechlorid 436.
— isocrotonsäure 437.
— isocrotonsäureäthylester 437.
— vinylbenzylsulfon 431.
Benzyl-myristat 417.
— naphthol 680, 681.
— naphthyläther 579, 599.
— okthracenol 680.
— oleat 418.
— oximinomalonsäure 422.
Benzyloxy-äthylalkohol 413.
— äthylmalonsäurediäthylester 421.
— benzhydrylnaphthalin 722.
— benzylalkohol 879.
— buttersäure 420.
— buttersäureäthylester 420.
— butyronitril 421.
Benzyloxy-chlorbenzhydrylnaphthalin 722.
— dibenzylbenzol 698.
— diphenylmethan 629, 630.
— methyläthylmalonsäurediäthylester 421.
— methylcarbamidsäureäthylester 414.
— methylurethan 414.
— naphthol 956.
— oxybenzhydrylnaphthalin 1031; s. a. 1032.
— phenyldibenzofluoren 736.
— phenyldinaphthylcarbinol 1047.
— phenylfluoren 704.
— triäthylamin 421.
— triphenylbrommethan 685.
— triphenylcarbinol 1012, 1013.
— triphenylcarbinoläthyläther 1013.
— triphenylchlormethan 683, 685.
— triphenyljodmethan 685.
— triphenylmethan 685.
— triphenylmethyl 703.
— tritylchlorid 683; s. a. 685.
— urethan 422.
— xylol 459.
Benzyl-palmitat 417.
— pentenol 547.
— phenäthylcarbinol 647.
— phenäthylformal 450.
— phenetol 630.
— phenol 628, 629.
— phenylcarbamat 629, 630.
— phenylfluorenyläther 704.
— phloroglucin 1097.
— phosphat 422.
— propionat 416.
— resorcin 964.
— resorcindimethyläther 964.
— rhodanid 434.
— stearat 418.
— succinat 418.
— sulfid 429.
— sulfinaceton 433.
Benzylsulfon-acetaldehyddibenzylmercaptal 432.
— aceton 433.
— acetonoxim 433.
— acetonsemicarbazon 433.
— äthylalkohol 430.
— diäthyläther 430.
— essigsäure 436.
— essigsäureamid 436.
— essigsäureazid 436.
— essigsäurechlorid 436.
— essigsäurehydrazid 436.
— malonsäurediäthylester 437.
Benzylthio- s. a. Benzylmercapto-.
Benzyl-thiocyanat 434.
— thioglykolsäure 435.
— thioschwefelsäure 438.
— thiuroniumchlorid 434.
— vinylacetat 530.
— vinylalkohol 530.
— xanthogensäure 420.
— xanthogensäureäthylester 420.
— xanthogensäureamid 420.
— xanthogensäuremethylester 420.
Bernsteinsäure-benzylester 418.
— bornylester 84.
— dibenzylester 418.
— dimenthylester 44.
— ditolylester 379.
— dixylenylester 463.
— isobornylester 90.
— isomenthylester 51.
— isopropylcyclohexylester 34, 35.
— isopropylcyclopentylester 32.
— menthylester 44.
— neomenthylester 50.
— propylcyclohexylester 33.
— propylcyclopentylester 31.
Beryllium-brenzcatechinat 771.
— phenolat 138.
Betainbenzylester 422.
Betulin 937.
Betulin-acetat 938.
— bisbrombenzoat 938.
— bisnitrobenzoat 938.
— diacetat 938.
— dianisat 939.
— dibenzoat 938.
— dicarbanilat 939.
— phthalat, saures 939.
Betulinsäure 939.
Bicyclo-hexylphenol 567.
— nonadiendiol 898.
— nonadiendioldiacetat 898.
— nonandiol 758.
— nonandioldiacetat 758.
— nonanol 63.
— nonanolacetat 64.
— nonenol 101.
— nonenolacetat 101.
Biguajacol 1128.
Bilobol 931.
Bios I 1158.
Biphenylendianisyläthylen 1045.
Bis- s. a. Di-.
Bisabolol 108.
Bisabololacetat 108.
Bisacetoxy-anthrylsulfid 1000.

Bisacetoxy-benzylidentetrahydrodianthranyl 1057.
— phenanthrylperoxyd 1004.
— phenylcyclohexan 996.
— phenylcyclopentan 995.
Bisacetylmercapto-anisol 1074.
— naphthalin 952.
Bisäthoxyphenanthrylperoxyd 1004.
Bisäthoxyphenyl-äthylen 990.
— diphensuccindadien 1051.
— diphensuccindan 1048, 1049.
— diphensuccindandiol 1147.
— diphensuccinden 1050.
— diphenylenäthylen 1045.
Bisäthylmercapto-triphenylcarbinol 1108.
— triphenylmethan 1009.
Bisbenzylmercapto-aceton 433.
— acetylen 431.
— äthan 430.
— äthylbenzylsulfon 432.
— äthylen 431.
— benzylsulfonäthan 432.
— diäthyldisulfid 430.
— diäthylsulfid 430.
— diäthylsulfon 430.
— iminomethylhydrazin 435.
— isopropylalkohol 431.
— isopropylacetat 431.
— methan 432.
Bisbenzyloxy-äthylmalonsäure 421.
— triphenylmethylperoxyd 1012, 1014.
Bisbenzylsulfin-äthan 430.
— benzol 830.
Bisbenzylsulfon-aceton 433.
— acetylen 431
— äthan 430.
— äthylen 431.
— diäthylsulfon 431.
— isopropylalkohol 432.
— isopropylalkohol, Acetat 432.
Bisbrenzcatechintrimethylenäther 782.
Bisbrom-benzhydryldiphenyläther 685.
— dibenzoperylenyldisulfid 738.
— diphenylpropenyläther 662.
— methylphenylcarbonat 384.
— naphthyldisulfid 613.
— nitromethylphenylcarbonat 390.
— oxynaphthylsulfid 847.
— phenanthrylperoxyd 676.
Bisbrom-phenoxybromacetylbromid 186.
Bisbromphenyl-bisdiphenylyläthylenglykol 1054, 1055.
— carbinol 635.
— fumarat 186.
— phosphat 186.
— sulfonaceton 301.
Bis-bromtriphenylmethyl-peroxyd 694.
— bromtritylperoxyd 694.
— butylacetylenylphenylcarbinol 653.
— carbäthoxymercaptoanisol 1074.
— carbäthoxyoxybismethylmercaptonaphthyldisulfid 1126.
— carbomethoxyoxybenzylalkohol 1084.
— carboxymethoxyphenylselenoxyd 858.
Biscarboxymethylmercapto-anisol 1074.
— diphenyl 961.
— diphenyldisulfid 855.
— kresol 1082.
— resorcin 1121.
Bischlor-äthylmalonsäurediphenylester 156.
— benzhydryldiphenyläther 685.
— benzhydryldiphenylselenid 686.
— benzhydryldiphenylsulfid 686.
— brenzcatechinborsäure 787.
— cyclohexyläther 12.
— dimethylphenyloxalat 464.
— methylphenylcarbonat 332, 383.
— methylphenylmercaptodimethyldiphenyläther 873.
— naphthyldisulfid 589.
— nitrophenanthryläther 677.
— oxynaphthyldisulfid 948.
— oxynaphthyldisulfiddiacetat 948.
— oxynaphthyltrisulfid 948.
— phenanthrylperoxyd 675.
Bischlorphenyl-bisbromphenyläthylenglykol 1035.
— carbinol 635.
— ditolyläthylenglykol 1038.
— fumarat 177.
— mercaptonaphthol 1096.
— mercaptonaphthylacetat 1096.
— phenylacetylenylcarbinol 714.
— phosphat 172, 177.
— sulfonaceton 297.
Bis-chlorthionylhydrochinon 844.
— cyclohexylnaphthalinhydrolignon 1039.
— diacetoxyphenyldecan 1131.
— dibromdiphenylpropyläther 644.
— dichloranthranylmethyläther 679.
— dichlormethylphenylcarbonat 333, 356, 383.
— dichlorphenylmercaptonaphthol 1096.
— dihydroeugenoläthylenäther 893.
— dikresoxyisopropylphosphat 378.
— dimethoxyphenylditellurid 1075.
— dimethoxytriphenylmethylperoxyd 1107, 1108.
— dimethylphenyldiphensuccindandiol 1049.
— dimethylphenyloxalat 463, 467.
— dimethylphenylsuccinat 463.
— dinaphthylmethyläther 718.
— dinitrobenzhydryläther 635.
— dinitronaphthyldisulfid 590.
— dinitronaphthylsulfid 589.
— dinitrophenylmercaptobenzol 830.
Bisdioxyphenyl-äthan 1130.
— bisoxymethoxyphenyläthylen 1170.
— decan 1131.
— hydrochinon 1165.
Bisdiphenyl-äthylchromat 639.
— allyläther 662.
— brommethyldiphenyläther 685.
— bromnaphthylmethylperoxyd 722.
Bisdiphenylchlormethyl-diphenyläther 685.
— diphenylselenid 686.
— diphenylsulfid 686.
Bisdiphenylenäthylenglykol 1045.
Bisdiphenyl-methoxynaphthylmethylperoxyd 1032.
— naphthylmethylcarbonat 721.
— naphthylmethylperoxyd 721, 723.
— oxynaphthylmethylperoxyd 1032.

Bis- s. a. *Di-*

Bisdiphenyl-propenyläther 662.
— tolylmethyläther 697.
— tolylmethylperoxyd 698.
— vinyläther 660.
Bis-diphenylyläthylalkohol 728.
— diphenylylcarbinol 725.
— diphenylyldisulfon 628.
— formylphenylcarbonat 356.
— glycerindiphenyläther-phosphat 152.
— hydrochinonäthylenäther 842.
— hydrochinontrimethylen-äther 842.
— isoeugenoläthyläther 919, 1133.
— isoeugenolmethyläther 918, 1133.
— jodnaphthyldisulfid 613.
— methoxybenzhydryl-diphenyläther 1014.
— methoxymethylphenyl-ditellurid 865.
— methoxyphenäthylcarbinol 1101.
— methoxyphenanthryl-peroxyd 1003.
Bismethoxyphenyl-äthan 967.
— äthyldibenzyl 1039.
— äthylen 989.
— äthylenglykol 1129.
— anthracen 1045.
— benzylcarbinol 1100.
— buten 994.
— cyclohexan 996.
— cycopentan 995.
— dinaphthyläthan 1053.
— diphensuocindadien 1051.
— diphensuccindan 1048, 1049.
— diphensuccindandiol 1147.
— diphensuccinden 1050.
— diphenylenäthylen 1045.
— diphenylvinylcarbinol 1116.
— fluorenylperoxyd 1023, 1024.
— hydrochinon 1137.
— pentanol 1101.
— propan 976.
— propen 993.
— propylalkohol 1100.
— styrylcarbinol 1113.
— styrylmethylperchlorat 1113.
— sulfonaceton 797.
Bis-methoxytriphenylmethyl-peroxyd 1012, 1014.
— methoxyvinylphenyl-carbonat 914.
Bis-methoxyvinylphenylphosphat 914.
— methylbenzylphenyloxalat 641.
— methylcyclohexylsulfid 22.
Bismethylmercapto-anisol 1074.
— benzol 829.
— diphenyl 961, 962, 963.
— naphthalin 952, 954.
— naphthol 1097.
— naphtholmethyläther 1097.
— triphenylcarbinol 1107, 1109.
— triphenylchlormethan 1009, 1011.
— triphenylmethan 1009, 1011.
— triphenylmethylperchlorat 1109.
— tritylchlorid 1009, 1011.
— tritylperchlorat 1109.
Bismethyl-naphthyldisulfid 616.
— sulfinbenzol 829, 854.
— sulfonbenzol 800, 830.
— sulfondiphenyldisulfid 830.
— triphenylmethyläther 697.
— triphenylmethylcarbonat 698.
— triphenylmethylperoxyd 698.
Bisnaphthylmethyläther 617.
Bisnitro-benzylmalat 426.
— benzylmaleinat 426.
— brenzcatechinborsäure 789, 790.
— dihydroeugenoläthylen-äther 893.
— dihydrophenanthryläther 661.
— methoxyphenyldiphenyl 1033.
— methylphenylcarbonat 387.
— naphthyldisulfid 589.
Bisnitrophenoxy-isopropyl-chlorid 223.
— malonsäure 211, 215, 224.
— malonsäurediäthylester 224.
— malonsäuredimethylester 224.
Bisnitrophenyl-carbonat 211, 215, 223.
— fumarat 223.
Bisnitrophenylmercapto-äthan 305, 311.
— benzol 830.
— diäthylsulfid 305, 311.
— diäthylsulfon 311.
— methan 306, 311.
— propan 305, 311.
Bisnitrophenyl-methionat 225.
— sulfonäthan 311.
— sulfondiäthylsulfon 311.
— sulfonpropan 305, 311.
— trithiocarbonat 312.
Bisnitrosomercaptodiphenyl 963.
Bisoxybenzhydryl-acetylen 1047.
— äthylen 1042.
— benzol 1052.
— dibenzyl 1055.
— diphenyl 1055.
— diphenyläther 1014.
— diphenylmethan 1055
— phenylbutan 1056.
Bisoxybenzyl-acetylen 1005.
— benzol 1017.
— cyclohexanol 1101.
— cyclohexanoltriacetat 1101.
— diphenyläther 965.
— diphenylselenid 966.
— disulfid 881.
Bisoxybenzylencyclobutan 1008.
Bisoxybenzylidentetrahydro-dianthranyl 1057.
Bisoxycyclohexyl-acetylen 909.
— acetylendiacetat 909.
— äthan 761.
— butan 762.
— propan 761.
Bisoxy-diäthylmethyldi-phenylcyclobutan 997.
— dimercaptonaphthyldisulfid 1126.
— dimethylphenyläthylen 995.
— hydrochinon 1161.
— isopropylbenzol 906.
— isopropylcyclohexan 757.
— methoxyphenyläthylen 1131—1132.
Bisoxymethyl-benzol 891.
— cyclobutan 750.
— cyclohexan 752.
— cyclohexylpropan 762.
— diphenyldisulfid 881.
— diphenylsulfid 881.
— hemellitenol 1090.
— hydrochinonmethyläther 1123.
— kresol 1087.
— phenylbutan 984.
— phenylcyclohexan 349, 997.
— phenylpropan 982, 983.
— phenylsulfon 863, 877.
Bisoxynaphthyl-äthan 1029.
— disulfid 946, 950, 951.
— methan 1028.
— oxydinaphthyldisulfid 947.

Bis- s. a. Di-

Bisoxynaphthyl-selenid 948.
— sulfid 946.
— trisulfid 954.
Bisoxypentyldiphenylcyclobutan 997.
Bisoxyphenyl-äthan 971.
— äthyldibenzyl 1039.
— äthylen 987.
— äthylenglykol 1129.
— butan 980.
— cyclohexan 996.
— cyclopentan 995.
— dibenzylmethan 1036.
— hexan 983.
— hexandimethyläther 983.
— hydrochinon 1137.
— propan 977, 978.
Bisoxystyryldisulfid 916.
Bisoxytriphenylmethylperoxyd 1012.
Bisphenoxy-äthylessigsäure 159.
— äthylmalonsäure 160.
— äthylmalonsäurediäthylester 160.
— äthylmalonsäurediamid 161.
— äthylmalonsäuredichlorid 160.
— amylaminopentan 163.
— amylpentamethylendiamin 163.
— butylamin 163.
— butylnitrosamin 163.
— essigsäureselenoxyd 858.
— methylbenzol 890; s. a. 891.
— phenanthrylperoxyd 1004.
— propylaminobutan 162.
— propylharnstoff 162.
— propyltetramethylendiamin 162.
Bisphenyl-bromphenylnaphthylmethylperoxyd 722.
— fluorenylcarbonat 704.
Bisphenylmercapto-äthan 291.
— äthylsulfid 291.
— anthracen 1000.
— diäthyläther 291.
— diäthylsulfid 291.
— diäthylsulfon 291.
— diäthylsulfoxyd 291.
— essigsäure 293.
— xylol 890.
Bisphenyl-methoxyphenylnaphthylmethylperoxyd 1031.
— naphthyltolylphenylmethylperoxyd 737.
— pentyläther 504.
— propyläther 471.
— sulfinäthan 291.
— sulfindiäthylsulfon 291.
Bisphenyl-sulfindiäthylsulfoxyd 291.
— sulfonaceton 292.
— sulfonäthan 291.
— sulfondiäthylsulfon 291.
— sulfonxylol 890.
Bispikrylmercapto-anisol 1074.
— phenol 1074.
— resorcin 1121.
Bisresorcin-äthylenäther 815.
— trimethylenäther 816.
Bistetrahydroacenaphthenyldisulfid 562.
Bistetraphenylallylperoxyd 730.
Bisthioglykolsäurediphenyldisulfid 855.
Bistolylmercapto-acetylen 397.
— acetylendibromid 397.
— äthan 396.
— äthylen 396.
— äthylendibromid 397.
— äthylendichlorid 397.
Bistolylsulfinäthan 396.
Bistolylsulfon-aceton 389.
— äthan 396.
— äthylen 397.
Bis-tolyltriphenylmethylperoxyd 727.
— triacetoxytriphenylmethylperoxyd 1139.
— tribromphenoxydiäthylsulfid 194.
— trichlorphenoxydiacetoxybenzol 1119.
— trichlorphenoxyhydrochinon 1119.
— trimethoxyphenylnaphthylmethan 1166.
— trimethoxytrimethyltritylperoxyd 1140.
— trimethoxytriphenylmethylperoxyd 1138.
— trinitronaphtylsulfid 590.
Bistrinitrophenyl- s. a. Dipikryl-.
Bis-trinitrophenyldisulfid 317.
— trioxytriphenylselenoniumoxyd 855.
— triphenylallyläther 707.
— triphenylmethoxydinaphthyl 1027.
Bistriphenylmethyl- s. a. Dítrityl-.
Bistriphenylmethyl-äther 691.
— disulfid 696.
— peroxyd 693.
Bis-trisbromoxyphenylselenoniumoxyd 856.
— trisoxymethylphenylselenoniumoxyd 864, 875.
Bis-trisoxyphenylselenoniumoxyd 858.
— tritolylmethylperoxyd 701.
Bixaminpikrat 276.
Blei-phenolat 137.
— pikrat 264.
— styphnat 826.
— thiophenolat 286.
Borneol 80, 81.
Borneolphosphorsäure 85, 86, 87.
Bornyl-acetat 83, 85, 86, 87.
— bromacetat 85.
— butyrat 85.
— chloracetat 84.
Bornylenchlorhydrin 88.
Bornylenol 105.
Bornylenolacetat 105.
Bornyl-formiat 85.
— isobutyrat 85.
— isovalerianat 84, 88.
— jodacetat 84, 85.
— oxythioformylthioglykolsäureamid 84, 87.
— pelargonat 84.
— phosphat 85, 86, 87.
— pikrat 282.
— pikryläther 282.
— propionat 85.
— pyruvat 85, 86.
— schwefelsäure 85, 86.
— succinat 84.
— sulfat 85, 86.
— tartrat 85, 86.
— trichloracetat 84.
— trinitromethylphenyläther 365.
— valerianat 85.
— xanthogenacetamid 84, 87.
— xanthogenäthylamid 87.
— xanthogenamid 84, 86.
— xanthogenat 87.
— xanthogendiäthylamid 87.
— xanthogendimethylamid 87.
— xanthogenmethylamid 87.
— xanthogensäure 87.
Bornyval 84.
Borsäure-phenyläthylenester 887.
— tribenzylester 422.
— triphenylester 169.
Brassicasterin 568.
Brassidinsäurephenylester 156.
Braunkohle, Oxyverbindung $C_8H_{12}O$ aus — 484.
Brein 944.
Breindiacetat 944.
Brenzcatechin 764.
Brenzcatechin-acetat 783.
— äthyläther 780.

Brenzcatechin-äthylenphenyl=äthertrimethylenphenyl=äther 782.
— allyläther 780.
— allyläthernitrobenzyläther 781.
— bischloracetat 784.
— bisphenoxyäthyläther 782.
— bisphenoxypropyläther 783.
— bistrimethylenbisphenyl=äther 783.
— bistriphenylmethyläther 782.
— chloracetat 783.
— diacetat 784.
— diäthyläther 780.
— diallyläther 781.
— dibutyrat 784.
— diisobuttersäurediäthyl=ester 784.
— diisovalerianat 784.
— dimethyläther 779.
— dipropionat 784.
— distearat 784.
— ditrityläther 782.
— divinyläther 780.
— essigsäure 784.
— geranyläther 781.
Brenzcatechinmethyläther 776.
Brenzcatechinmethyläther- s. a. Guajacol-.
Brenzcatechinmethyläther-acetat 783.
— äthyläther 780.
— allyläther 780.
— benzhydryläther 781.
— benzyläther 781.
— butyläther 780.
— chloracetat 783.
— chlorbenzyläther 781.
— dimethylallyläther 781.
— isopropyläther 780.
— nitrobenzyläther 781.
— phenyläther 781.
— propyläther 780.
Brenzcatechin-molybdit 773.
— oxyäthyläther 782.
— phenäthyläther 781.
— phenoxyäthylätherphen=oxypropyläther 782.
— phosphin 785.
— phosphinoxyd 786.
— sulfit 784.
— vinyläther 780.
Brenzcatechit 743.
Brenzcatechit-bromhydrin 13.
— chlorhydrin 12.
— jodhydrin 14.
Brenzcatechyl-phosphormono=chlorid 785.
— phosphorthiochlorid 786.
— phosphortrichlorid 786.
Brenztraubensäure-bornyl=ester 85, 86.
— cyclohexyläthylestersemi=carbazon 28.
— menthylester 48.
Bromacetoxy-äthylnaphthalin 619.
— cyclohexan 13, 14.
— dinaphthylsulfid 946.
— diphenylinden 714.
— fluoren 656.
— menthadien 102.
— methylanthracen 679.
— methylenoktahydroinden 105.
— methylnaphthalin 615.
— methylphenylpropan 490.
— oktahydroanthracen 563.
— xylol 460.
Bromacetylenylanisol 558.
Bromäthoxy-benzhydrol 966.
— cyclohexan 13.
— dihydroanethol 894.
— diphenyl 624.
— diphenyläthan 639.
— diphenylinden 714.
— mercaptobenzol 854.
— methylmercaptobenzol 854.
— methylnaphthalin 617.
— naphthalin 605.
— phenanthren 674.
— phenylpropan 472, 474.
— phenylsulfonaceton 797, 853.
— propylbenzol 472, 474.
— tetrahydronaphthalin 542.
— tetralin 542.
— thiophenol 854.
— xylol 457, 460, 466, 469.
Bromäthyl-anisol 444.
— bromphenyläther 184, 185.
— dinitrophenylsulfid 315.
— dinitrophenylsulfoxyd 315.
— isopropylessigsäurebornyl=ester 88.
— isopropylessigsäuremen=thylester 43.
— naphthol 619, 620.
— naphthyläther 599.
— nitrophenyläther 221.
— nitrophenylsulfid 305, 308, 309.
— nitrophenylsulfoxyd 305, 310.
— oxyphenyläther 814.
— phenol 444.
— phenyläther 145.
— phenylcarbinol 472.
— phenylsulfid 288.
— tolyläther 329, 376.
— tolylsulfid 365.
Bromallyl-anisol 529.
— bromphenyläther 185.
— oxycyclohexan 13.
Bromallyl-oxydihydroanethol 894.
— oxytetralin 542.
— phenol 929.
— phenyläther 147.
Brom-ameisensäurebenzyl=ester 419.
— amylphenyläther 146.
— amyrin 569.
— amyrinacetat 569, 571.
— anisol 183, 184, 185.
— benzhydrol 635.
— benzylalkohol 423.
— benzyloxytriphenylmethan 685.
— benzylresorcin 964.
— benzyltrithiocarbonat 438.
— betulin 939.
— betulindiacetat 939.
— bisäthoxyphenyläthan 971.
— bisäthoxyphenyläthylen 990.
— bisäthylmercaptobenzol 801.
— bisbrommethoxyphenyl=propen 993.
— bisbromphenoxyacetyl=bromid 186.
Brombismethoxy-methyl=phenyläthylen 994.
— phenyläthan 971.
— phenyläthylen 990.
— phenylpropen 993.
Brom-brenzcatechin 787.
— brenzcatechindimethyl=äther 788.
— brenzcatechinmethyläther 787.
— bromphenylsulfonaceton 301.
— butylphenyläther 146.
— chlormethylnaphthylace=tat 616.
— chlorphenylsulfonaceton 297.
— cyclohexanol 13.
— cyclohexylacetat 13, 14.
— cyclohexylformiat 13.
— diacetoxynaphthalin 951.
— diacetoxytoluol 862.
— diäthoxybenzylalkohol 1082.
— diäthylessigsäuretolylester 379.
— dihydroshikoninpenta=acetat 1155.
— dijodanisol 202.
— dijodphenetol 202.
— dijodphenol 202.
— dimercaptobenzol 800.
— dimethoxybenzylalkohol 1082.
— dimethoxytoluol 859, 862, 867.

Bromdimethoxytriphenylmethan 1009.
Bromdimethyl-acetoxyisopropylcyclopropen 62.
— dichlormethylcyclohexadienol 101.
— diphenylsulfon 366.
— phenylacetat 460.
— phenylpropionat 461.
Bromdinitro-äthoxytoluol 363.
— anisol 250.
— dimethoxytoluol 862.
— diphenyläther 243.
— kresol 363.
— oxydiphenyl 627.
— oxymethoxytoluol 862.
— oxytoluol 363.
— phenol 249, 250.
— phenoxydiphenyl 627.
— pyrogalloltrimethyläther 1071.
— resorcin 825.
Bromdioxy-dibenzyl 966.
— diphenyldihydroanthracen 1041.
— diphenylmethan 964.
— methylnaphthalin 958.
— methylnaphthalindiacetat 958.
— naphthalin 949, 951.
— phenyläthylalkohol 1085.
— toluol 862.
Brom-diphenyläther 185.
— diphenylselenid 320.
— diphenylsulfid 300.
— diphenyltriphenylcarbinol 737.
— dithiobrenzcatechin 800.
— dithiobrenzcatechindiäthyläther 801.
— dithiobrenzcatechindiessigsäure 801.
— essigsäurebornylester 85.
— essigsäurethymylester 499.
— essigsäuretolylester 379.
— fluorenaldehyddimethylacetal 677.
— fluorenol 656.
— formyloxycyclohexan 13.
— formyloxyphenylpropan 472.
— formyloxypropylbenzol 472.
— guajacol 787.
— guajacolcarbonat 788.
— hydrochinon 846.
— hydrochinonmethyläther 846.
— isoamyloxytetralin 542.
— isobornyltrichloracetat 90.
— isobuttersäuretolylester 353.
— isopropyltribromphenyläther 194.
Brom-isovaleriansäurechlorphenylester 176.
— isovaleriansäurementhylester 43.
— isovaleriansäurephenylester 155.
— jodanisol 201.
— joddiphenyläther 199.
— jodphenol 201.
— jodphenylacetat 201.
— kresol 333, 357, 384.
— lupeol 572.
— lupeolacetat 572.
— menthandiolmethyläther 755.
— mercaptophenetol 854.
Brommethoxy-äthoxybenzylalkohol 1082.
— anthracen 672.
— bromäthylbenzol 443, 444.
— bromvinylbenzol 521.
— cyclohexan 13.
— dibenzyl 638.
— dihydroanethol 894.
— dihydroesdragol 895.
— diphenyläthan 638, 639.
— diphenylhydrinden 708.
— hydrinden 531.
— methylnaphthol 957.
— methylnaphtholacetat 957.
— methyloxyisopropylcyclohexan 755.
— methyltetraphenylmethan 727.
— naphthalin 582, 583, 605.
— oxymethoxyphenylpropan 1086.
— phenäthylbromid 443, 444.
— phenylacetylen 521, 558.
— phenylpropan 472, 474.
— phenylsulfonaceton 797, 853.
— propylbenzol 472, 474.
— stilben 658.
— styrol 520.
— tetrahydronaphthalin 542, 543.
— tetralin 542, 543.
— toluol 333, 334, 357, 384.
— triphenylmethan 683, 685.
— triphenylpropan 699.
— xylol 460, 464.
Brommethyl-äthylessigsäurementhylester 43.
— dioxyphenylcarbinol 1085.
— isopropylessigsäurebornylester 88.
— isopropylessigsäurementhylester 43.
— mercaptophenetol 854.
— mercaptotoluol 401.
— naphthol 615, 618.
— naphtholmethyläther 616.
— naphthylacetat 615.
— phenylcarbinol 447.
Brommethyl-phenylmercaptopropionsäure 366.
— phenylthiomilchsäure 366.
— sulfontoluol 401.
Bromnaphthol 582, 583, 604, 605.
Bromnaphthol-äthyläther 605.
— methyläther 582, 583, 605.
Bromnaphtyl-carbinol 617.
— mercaptan 613.
— mercaptoessigsäure 613.
— mercaptonaphthol 945.
— mercaptonaphtholacetat 946.
— oxynaphthylsulfid 945.
— thioglykolsäure 613.
Bromnitro-äthoxytoluol 340, 390.
— anisol 232, 233, 234.
— brenzcatechindimethyläther 793.
— dimethoxytoluol 870.
— diphenyläther 210, 214, 222.
— homoveratrol 870.
— hydrochinondimethyläther 850.
— kresol 340, 362, 390.
— kresorcinäthyläther 861.
— methoxystilben 658.
— methoxystyrol 521.
— methoxytetrahydronaphthalin 539.
— methoxytetralin 539.
— methoxytoluol 390.
— naphthol 586.
Bromnitrooxy-äthoxytoluol 861.
— benzylacetat 881, 884.
— diphenyl 626.
— naphthalin 586.
— tetrahydronaphthalin 539.
— tetralin 539.
— toluol 340, 362, 390.
— triphenylcarbinol 1015.
— triphenylmethan 686.
— xylol 465, 468.
Bromnitro-phenetol 232.
— phenol 232, 233, 234.
— phenylacetat 233.
— phenylmercaptan 314.
— phenylrhodanid 314, 315.
— propyloxytoluol 390.
— resorcin 823.
— rhodanbenzol 314, 315.
— saligeninacetat 881.
— tetrahydronaphthol 539.
— tetralol 539.
— thiophenol 314.
— veratrol 793.
— xylenol 465, 468.
Brom-oktahydroanthranol 563.
— oktahydrophenanthrol 564.
— oxodihydrophenanthren 676.

Bromoxy-äthoxydiphenylmethan 966.
— äthylnaphthalin 619, 620.
— anisol 819,820.
— benzylalkohol 879, 882.
— butylbenzol 486.
— dibromoxymethylphenylpropen 926.
— dibromoxyphenylpropen 924.
— dihydroanethol 894.
— dimethoxyphenylpropan 1086.
— dinaphthylsulfid 945.
— diphenyl 624, 625.
— fluoren 656.
— hydrinden 531.
— methoxymethylnaphthalin 957.
Bromoxymethyl-anthracen 679.
— benzylalkohol 888.
— benzylbromid 461.
— brommethylbenzol 461.
— naphthalin 615, 617, 618.
— phenylpropan 490.
— triphenylcarbinol 1017.
— triphenylmethan 697.
Bromoxy-naphthalin 582, 583, 604, 605.
— naphthylbrommercaptonaphthyläther 947.
— oktahydroanthracen 563.
— oxybenzhydrylnaphthalin 1031.
— oxybutylbenzol 898.
— phenanthren 676.
— phenoxypropan 150.
— phenylbutanol 898.
— phenylpropan 472.
— propylbenzol 472.
— propylphenyläther 150.
— tetrahydroanthracen 642.
— tetrahydronaphthalin 538, 541.
— tetralin 538, 541.
— tetraphenylmethan 725.
— toluol 333, 357, 384.
— trimethoxypropylbenzol 1123.
— xylol 458, 460, 464.
Brom-phenäthylalkohol 447.
— phenäthylresorcin 966.
— phenanthrol 676.
— phenanthroxyl 676.
— phenetol 184, 185.
— phenol 183, 184.
Bromphenoxy-buttersäureäthylester 159.
— butylmalonsäure 160.
— capronsäure 159.
— essigsäureäthylester 186.
— essigsäureamid 186.
— isopropylalkohol 150.
— pentan 146.
Bromphenoxy-pentandicarbonsäure 160.
— xylol 457, 469.
Bromphenyl-äthylalkohol 447.
— benzyläther 412.
— benzylsulfid 428.
— bisdiphenylylcarbinol 737.
— brombenzyläther 423.
Bromphenylenbisthioglykolsäure 801.
Bromphenyl-mercaptan 300.
— mercaptoacetaminopropionsäure 302.
— mercaptopropionsäure 302.
— mercaptursäure 302.
— methoxyphenyläthylen 659.
— methoxyphenylnaphthylmethan 721.
— nitrobenzyläther 425.
— nitrobenzylsulfon 439, 441.
— oxybenzylsulfon 885.
— phosphat 186.
— rhodanid 301.
— selencyanid 320.
— selenessigsäure 320.
— selenocyanat 320.
— selenoglykolsäure 320.
— selenoglykolsäuredibromid 321.
— selenoglykolsäuretetrabromid 321.
— sulfat 186.
Bromphenylsulfon-aceton 292, 301.
— acetonitril 302.
— methoxyphenylsulfonaceton 797.
— naphthylsulfonaceton 611.
— nitromethan 301.
— nitrophenylmethan 441; s. a. 439.
— oxyphenylmethan 885.
— tolylsulfonaceton 398.
Brom-phenylthiohydracrylsäure 302.
— phloroglucintrimethyläther 1079.
— pikryloxytoluol 357.
— propionsäuretolylester 379.
— propionyloxyxylol 461.
— propylborneol 97.
— propylnitrophenyläther 214.
— propyloxycyclohexan 13.
— propylphenyläther 145.
— propyltolyläther 329.
— pyrogallol 1068.
— pyrogalloldimethyläther 1068.
— pyrogalloltriacetat 1068.
— pyrogalloltrimethyläther 1068.
— resorcin 819, 820.
— resorcindimethyläther 819.
Brom-resorcindipropyläther 819.
— resorcinmethyläther 819, 820.
— rhodanbenzol 301.
— saligenin 879.
— selenbenzol 319.
— selenophenol 320.
— tetrahydroanthranol 642.
— tetrahydronaphthol 538, 541.
— tetralol 538, 541.
— tetralylacetat 542.
— tetralylformiat 542.
— thioanisol 300.
— thiohydrochinonäthyläther 854.
— thiohydrochinonmethylätheräthyläther 854.
— thionaphthol 613.
— thiophenetol 300.
— thiophenol 300.
— tolylsulfonaceton 398.
— trimethylbicycloheptanoltrichloracetat 90.
— trinitrodiphenyläther 243.
— trinitromethyldiphenyläther 357.
— trinitrophenol 283.
— triphenylcarbinol 694.
— triphenylmethoxyphosphordichlorid 694.
— veratrol 788.
— xylenol 458, 460, 464.
Butadien-chinon 933.
— naphthochinon 992.
— naphthochinondiacetat 992.
Butenyl- s. a. Crotyl-.
Butenyl-anisol 532, 533.
— kresol 545.
— kresolacetat 545.
— kresolmethyläther 545.
— naphthyläther 579.
— phenol 533.
— phenyläther 147.
— phenylcarbinol 544.
Butolan 630.
Buttersäure-benzylester 417.
— bornylester 85.
— isobornylester 90.
— phenylester 155.
— thymylester 499.
— tolylester 379.
— tribromphenylester 194.
Butyl-acetylenyldiphenylcarbinol 679.
— aminpikrat 271.
— anisol 485.
— benzhydryläther 633.
— benzhydrylcarbinol 652.
— benzyläther 410.
— carvacrol 515.
— chlorphenyläther 176.
— cinnamyläther 527.

Butyl-cyclohexanol 37, 38.
— cyclohexanolmethyläther 37.
— cyclohexyläther 9.
— cyclopentanol 37.
— cyclopentanolallophanat 37.
— dimethylcinnamyläther 545.
— diphenyläthylenglykol 984.
— diphenylcarbinol 651.
— guajacol 898.
— hydrobenzoin 984.
Butyliden-dikresol 984.
— dikresoldiacetat 984.
— diphenol 980.
Butyl-isopulegol 98.
— isopulegolacetat 98.
— kresol 507.
— kresolmethyläther 507.
— menthenol 98.
— menthenolacetat 98.
— menthenolpropionat 98.
— naphthylselenid 590, 614.
— nitrobenzylsulfid 440.
— nitrobenzylsulfon 440.
— nitrophenyläther 221.
— nitrophenylsulfid 310.
— nitrophenylsulfon 310.
Butyloxy-benzylalkohol 879.
— essigsäurementhylester 47.
— phenylstilben 705.
— phenylsulfid 796.
— triphenylmethan 690.
Butyl-pentylcyclopropylcarbinol 58.
— phenäthylalkohol 511.
— phenol 485, 487, 489.
Butylphenoxy-acetaldehyd 489.
— acetaldehyddiäthylacetal 489.
— acetaldehydsemicarbazon 489.
— aceton 489.
— acetonsemicarbazon 489.
— malonsäurediäthylester 160.
Butylphenyl-acetat 485, 488.
— äther 145, 146.
— äthylalkohol 511.
— carbinol 503, 504, 505.
— carbinolcarbamat 504.
— carbinolurethan 504.
— hexandiol 910.
— methoxyphenylcarbinol 982.
— methylmercaptan 504.
— naphthylcarbinol 682.
— schwefelsäure 488.
— sulfat 488.
Butyl-pulegol 98.
— pulegolpropionat 98.
— resorcin 898.
— tolylsulfid 394.
Butyl-tolylsulfon 394.
— trityläther 690.
Butyraldehydphenylacetal 152.
Butyryloxytriphenylpropin 714.

C.

Cadalinstyphnat 825.
Cadinenglykol 761.
Cadinol 109.
Cadmiumphenolat 137.
Caesiumpikrat 263.
Calamenenol 517.
Calciumphenolat 138.
Camphancarbinol 94.
Camphancarbinol-acetat 94.
— formiat 94.
Camphandiol 760.
Camphanol 80, 91.
Camphanylcarbinol 94.
Camphanylcarbinol-acetat 94.
— formiat 94.
Camphenhydrat 92.
Camphenhydrat-äthyläther 92.
— methyläther 92.
— trichloracetat 92.
Camphenilanaldehydäther 105.
Camphenilol 64.
Camphenilon-pinakon 910.
— pinakondimethyläther 910.
Campheräthyläther 104.
Campheröl, Sesquiterpenalkohole aus — 113.
Camphol-alkohol 54.
— alkoholacetat 54.
— alkoholbutyrat 54.
— alkoholpropionat 54.
— carbinol 54.
— carbinolacetat 54.
— carbinolbutyrat 54.
— carbinolpropionat 54.
— glykol 757.
— glykoldiacetat 757.
Camphorosmol 761.
Camphorosmoldiacetat 761.
Cantharenol 62.
Caparrapiol 113.
Caprokol 904.
Capronsäure-benzylester 417.
— tolylester 379.
Caprylsäure-benzylester 417.
— thymylester 499.
— tolylester 379.
Capsanthol 1105.
Carandiol 759.
Caranol 75, 76.
Carbäthoxyoxy-bisacetylmercaptonaphthalin 1097.
— dimercaptonaphtalin 1097.
— methylphenylpropen 534.
Carbäthoxyoxy-phenylbuten 532.
— phenylpropen 525.
— trimercaptonaphthalin 1125.
— trismethylmercaptonaphthalin 1126.
Carbamidsäure-äthoxyphenoxyisopropylester 152.
— benzylphenylester 629, 630.
— chlorphenylester 172.
— cyclohexylester 11.
— dimethylphenylester 455, 459, 467.
— menthylester 46.
— methylbenzylester 457, 469.
— nitrophenylester 224.
— phenäthylester 446.
— phenylallylester 530.
— phenylester 157.
— tetralylester 538.
— tolylester 330, 353, 380.
— trimethylphenylester 482.
Carbhydroxamsäure-chlorphenylester 172, 177.
— nitrophenylester 215.
— phenylester 157.
— tolylester 330, 353, 380.
Carbobenzoxymethylschwefelsäure 420.
Carbonatotetramminkobaltpikrat 265.
Carboxyäthyl-nitrophenylsulfon 306.
— tolylsulfon 399.
— tolylsulfoxyd 399.
Carboxymethyl-benzylsulfon 436.
— bromphenylselendibromid 321.
— bromphenylselentetrabromid 321.
— dimethylphenylselenid 456, 462.
— mercaptophenylselenoglykolsäure 856.
— methoxyphenylselenid 801, 856.
— phenylselendibromid 319.
— phenylselenid 319.
— tolylselendibromid 402.
— tolylselenid 343, 402.
— tolylsulfon 399.
Carenglykol 759.
Caricaxanthin 710.
Carol 75.
Carotol 114.
Carotoldibromid 114.
Carvacrol 492.
Carvacrol-äthyläther 493.
— allyläther 494.
— methyläther 493.
— vinyläther 493.
Carvacryl-acetat 494.
— äthylalkohol 512.

Carvacryl-butyrat 494.
— isovalerianat 494.
— propionat 494.
— schwefelsäure 494.
Carveol 102.
Carvomenthol 39.
Carvomentholacetat 39.
Carylxanthogensäuremethylester 75.
Caryophyllen-alkohol 111.
— dichlorhydrin 762.
— dichlorhydrinacetat 762.
— glykol 762.
— hydrat 111.
Caryophyllol 111.
Caryophylloldibromid 112.
Cedrenglykol 763.
Cedrenol 516.
Cedrol 112.
Cellulose, Verbindung $C_5H_{10}O_2$ aus — 743.
Cerotinsäure-menthylester 43.
— phenylester 156.
Cerpikratacetat 264.
Cetyl- s. a. Hexadecyl-.
Cetyl-aminpikrat 273.
— anisol 518.
— phenol 518.
— phloroglucintrimethyläther 1091.
— resorcin 912.
— resorcindimethyläther 912.
— trityläther 690.
Chamaecyparis obtusa u. pisifera, Sesquiterpenalkohole aus — 112.
Chaulmoogrylalkohol 100.
Chavibetol 923.
Chavicol 529.
Chavicolmethyläther 529.
Chinit 747, 748.
Chinit-bischlormethyläther 749.
— bismethoxymethyläther 749.
— chlorhydrin 12.
— diacetat 748.
— diisobutyläther 749.
— diisovalerianat 749.
— dimethyläther 748, 749.
— dipropionat 748.
— methyläther 748, 749.
— methylätheracetat 749.
Chinonbutadien s. Butadienchinon.
Chloracetimino-naphthyläther 601.
— phenyläther 154.
Chloracetoxy-anthracen 671.
— benzylanthracen 715.
— benzylidendihydroanthracen 716.
— cyclohexan 12, 13.
— diphenyl 623.
— naphthalin 581.
Chloracetoxytoluol 332, 355, 356, 383.
Chloracetylmercaptonaphtholacetat 947.
Chloräthoxy-benzhydrol 965.
— benzylanthracen 715.
— cyclohexan 13.
— diphensuccindadien 682.
— diphenyl 624.
— phenylbutin 559.
— phenyljodidchlorid 200.
— phenylpropan 471.
— propylbenzol 471.
Chloräthyl-benzyläther 410.
— dinitrophenylsulfid 315.
— dinitrophenylsulfoxyd 315.
Chloräthylidendithymol 986.
Chloräthyl-mercaptotriphenylmethan 684.
— naphthyläther 579, 599.
— nitrobenzylsulfid 440.
— nitromethylphenyläther 339.
— nitronaphthyläther 608.
— nitrophenylsulfid 304, 308, 309.
— nitrophenylsulfoxyd 305, 310.
— phenol 443.
— phenolacetat 443.
— phenyläther 144.
— phenylcarbinol 471.
— phenylsulfid 287.
— styrylmethan 544.
— tolyläther 329.
— tolylsulfid 394.
— tolylsulfon 394.
— tolylsulfoxyd 394.
Chlorallylanisol 529.
Chlorameisensäure-chlorphenylester 172, 177.
— cyclohexylester 11.
— naphthylester 580.
— nitrophenylester 215.
— phenäthylester 452.
— phenoxyäthylester 150.
— phenylester 157.
— tolylester 380.
Chlor-amylphenylsulfid 288.
— anisol 171, 173, 175.
— anisoldisulfid 798.
— azidoanisol 284.
— benzhydrol 634.
— benzylalkohol 422, 423.
— benzylcystein 438.
— benzyldihydroanthranol 708.
— benzylidendihydroanthranol 716.
— benzylidendithymol 1021.
— benzylmercaptan 438.
— benzylmercaptoaminopropionsäure 438.
— benzyloxytriphenylmethan 683, 685.
Chlor-benzylresorcin 964.
— benzyltrithiocarbonat 438.
— bismethoxyphenyläthylen 990.
— bismethylmercaptotriphenylmethan 1009, 1011.
— bisoxymethylisopropylphenyläthan 986.
— bisoxynaphthyläthan 1029.
— borneol 88.
— brenzcatechin 787.
— brenzcatechinmethyläther 787.
Chlorbrom-acetoxymethylnaphthalin 616.
— anisol 187.
— bismethoxyphenylpropen 992.
— dimethoxydiacetoxybenzol 1120.
— dimethoxyhydrochinon 1119.
Chlorbromdinitro-anisol 250.
— diphenylsulfon 315.
— hydrochinondimethyläther 851.
— hydrochinonmethyläther 851.
— phenol 250.
Chlorbrom-dioxydimethoxybenzol 1119.
— dioxynaphthalin 945.
— dioxynaphthalindiacetat 945.
— diphenylsulfon 301.
— essigsäurenaphthylester 601.
— essigsäurephenylester 154.
— essigsäuretolylester 379.
— hydrochinon 847.
— hydrochinondimethyläther 847.
— jodanisol 201.
— jodphenol 201.
— kresol 334.
— methylnaphthol 616.
— methylnaphthylacetat 616.
— naphthol 583.
— nitrodiphenyläther 227, 233.
— nitrophenol 234.
— oxymethylnaphthalin 616.
— oxynaphthalin 583.
— oxytoluol 334.
— phenol 187.
— phenylacetat 187.
— pikrinsäure 283.
— pikrinsäuremethyläther 283.
— thioanisol 302.
— trijodanisol 205.
— trijodphenol 205.
— trinitroanisol 283.
— trinitrophenol 283.

Chlorbromxylenolsulfid 889.
Chlorbutyl-benzyläther 410.
— guajacol 898.
— phenyläther 145.
— phenylsulfid 288.
Chlor-butyryloxytoluol 356, 383.
— camphanol 88.
— caranol 75.
— carvacrol 494.
— chloracetoxytoluol 332.
— chlormethyloxyisopropyl-cyclohexanol 755.
— cinnamylacetat 528.
— cycloheptanol 16.
— cyclohexandiol 747.
— cyclohexanol 12.
— cyclohexanpentol 1151.
— cyclohexylacetat 12, 13.
— cyclohexylpropionat 12.
— cyclopentanol 4.
— diacetoxyanthracen 998.
— diäthylphenol 501.
Chlordibrom-anisol 189, 190.
— dijodanisol 203.
— dijodphenol 203.
— dinitroanisol 251.
— dinitrophenol 251.
— hydrochinon 847.
— hydrochinondimethyläther 847.
— jodkresol 337.
— jodmethoxytoluol 337.
— jodoxytoluol 337.
— kresol 335.
— methoxytoluol 335.
— nitroanisol 235.
— nitrophenol 235.
— oxodihydrophenanthren 676.
— oxyphenanthren 676.
— oxytoluol 335.
— oxyxylol 465.
— phenol 189, 190.
— pyrogalloldimethyläther 1069.
— pyrogalloldimethyläther-acetat 1069.
— pyrogalloltrimethyläther 1069.
— xylenol 465.
Chlor-dijodanisol 202.
— dijodphenetol 202.
— dijodphenol 202.
— dijodphenylacetat 202.
— dikresoxyphosphin 331, 354.
— dikresoxypropan 377.
— dimethoxydiphenyl 961.
— dimethoxydiphenylmethan 965.
— dimethoxytoluol 867.
— dimethoxytriphenyl-methan 1009.
Chlordimethyl-diphenylsulfon 395.
— phenylmercaptoessigsäure 468.
— phenylrhodanid 468.
— phenylthioglykolsäure 468.
Chlordinaphthyloxynaphthyl-methan 739.
Chlordinitro-anisol 247, 248.
— dimethoxystilben 988.
— diphenyläther 242.
— phenetol 247.
— phenol 247, 248.
— phenoxydiphenyl 627.
— pyrogalloltrimethyläther 1071.
— resorcindimethyläther 824.
— resorcindiphenyläther 825.
Chlordioxy-dibenzyl 966.
— dimethyldiisopropyl-triphenylmethan 1021.
— dimethyldiphenyl 975.
— dinaphthylsulfid 947.
— diphenyldihydroanthracen 1041.
— diphenylmethan 964.
— methylnaphthalin 958.
— methylnaphthalindiacetat 958.
— phenyläthylalkohol 1084.
— toluol 862.
— xylol 891.
Chlordiphenoxy-phosphin 165.
— propan 151.
Chlordiphenyl-benzyloxy-naphthylmethan 722.
— carbinol s. Chlorbenz-hydrol.
— methoxynaphthylmethan 722.
— oxynaphthylmethan 722.
— sulfon 297.
Chlor-dithioameisensäure-phenylester 292.
— essigsäurebornylester 84.
— essigsäurenaphthylester 601.
— essigsäurephenylester 154.
— essigsäuretolylester 330, 353, 378.
— fluorenol 656.
— guajacol 787.
— heptamethoxytriphenyl-methan 1169.
— hexamethoxytriphenyl-methan 1165.
— homoveratrol 867.
— hydrochalkol 644.
— hydrochinon 844.
— hydrochinondiacetat 845.
— isoamyloxyphenylpropan 472.
— isoamyloxypropylbenzol 472.
Chlor-isobutyloxyphenylpro-pan 471.
— isobutyloxypropylbenzol 471.
— jodanisol 199, 200.
— jodessigsäurephenylester 155.
— jodphenetol 200.
— jodphenol 200.
— jodphenylacetat 200.
— jodthioanisol 303.
— kreosol 867.
— kreosolacetat 867.
— kresol 332, 355, 383.
— kresolsulfid 874.
— menthanol 52, 53.
— mercaptonaphthol 947.
— mercaptoxylol 468.
Chlormethoxy-acetoxytoluol 867.
— anthracen 671.
— benzylanthracen 714, 715.
— benzylidendihydro-anthracen 716.
— bismethoxyphenyl-pentadien 1104.
— bismethoxyphenylpropen 1101.
— diazobenzolimid 284.
— dibenzyl 638.
— diphensuccindadien 682.
— diphenyläthan 638.
— diphenylmethan 629, 630.
— diphenylnonatetraen 699.
— diphenylpentadien 679.
— mercaptobenzol 798.
— methylmercaptobenzol 827.
— naphthalin 581, 603.
— phenylfluoren 704, 705.
— phenyljodidchlorid 199, 200.
— phenylpropan 471.
— phenylrhodanid 798.
— propylbenzol 471.
— rhodanbenzol 798.
— styrol 520.
— thioanisol 827.
— thiophenol 798.
— toluol 355, 383.
— triphenylcarbinol 1012.
— triphenylmethan 682, 683, 685.
— xylol 464.
Chlormethyl-benzyläther 414.
— benzylcarbinol 474.
— chlorcyclohexyläther 13.
— chlorisopropylcyclohexan-diol 754.
— cyclobutanol 4.
— cyclohexanol 22, 24.
— cyclohexyläther 10.
— cyclopentanol 14.
— dioxyphenylcarbinol 1084.
— diphenylsulfon 395.

Chlormethyl-isopropylcyclohexanol 52.
— mercaptotriphenylcarbinol 1012.
— mercaptotriphenylchlormethan 684.
— mercaptotriphenylmethan 684, 686.
— naphthol 615, 617.
— naphtholacetat 615, 617.
— nitrophenylcarbinol 447.
— nitrophenylcarbinolacetat 448.
— oxyphenylcarbinol 886.
— pentachlorphenyläther 183.
— phenäthyläther 450.
Chlormethylphenyl-acetat 355, 356, 383.
— benzhydryläther 633.
— butyrat 356, 383.
— carbinol 446.
— chloracetat 332.
— mercaptoessigsäure 343, 366.
— propionat 356, 383.
— propyläther 476.
— thioglykolsäure 343, 366.
Chlor-methyltrioxyphenylcarbinol 1123.
— naphthalindithioglykolsäure 952.
— naphthalinsulfensäurechlorid 613.
— naphthol 581, 582, 603, 604.
— naphtholacetat 581.
— naphtholmethyläther 581, 603.
— naphthylendithioglykolsäure 952.
Chlornaphthyl-mercaptan 589, 612, 613.
— mercaptoessigsäure 589, 612.
— mercaptoessigsäureamid 589, 613.
— schwefelchlorid 613.
— thioglykolsäure 589, 612.
— thiohypochlorit 613.
Chlornitro-acetoxyphenanthren 677.
— acetoxytriphenylcarbinol 1015.
— anisol 226, 228, 229.
— benzylstyrylcarbinol 665.
— dimethoxystilben 987.
— diphenyläther 210, 214, 222, 227, 228.
— kresol 340, 361, 389.
— methoxytoluol 361, 389.
— methoxytriphenylmethan 686.
— methylsulfontoluol 401.
Chlornitrooxodihydrophenanthren 676, 677.
Chlornitrooxy-anisol 822.
— diphenylsulfid 852.
— methyldiphenylsulfid 873.
— phenanthren 676, 677.
— tetrahydronaphthalin 539.
— tetralin 539.
— toluol 340, 361, 389.
— triphenylcarbinol 1014.
— xylol 456, 465.
Chlornitro-phenetol 226, 228.
— phenol 226, 227, 228, 229.
— phenoxynaphthalin 599.
Chlornitrophenyl-acetat 228.
— äthylalkohol 447.
— äthylalkoholacetat 448.
— benzyläther 412.
— mercaptan 312.
— mercaptoessigsäure 313.
— mercaptonaphthol 945.
— mercaptopropionsäure 313.
— mercaptopropionsäureäthylester 313.
— naphthyläther 599.
— oxynaphthylsulfid 945.
— rhodanid 313, 314.
— schwefelchlorid 313, 314.
— selencyanid 322.
— selenocyanat 322.
— sulfonessigsäure 313.
— sulfonpropionsäure 313.
— thioglykolsäure 313.
— thiohydracrylsäure 313.
Chlornitro-pyrogalloltrimethyläther 1070.
— resorcindimethyläther 822, 823.
— resorcinmethyläther 822.
— rhodanbenzol 313, 314.
Chlornitrosoanisol 205.
Chlornitro-tetrahydronaphthol 539.
— tetralol 539.
— thioanisol 312, 314.
— thiophenol 312.
— xylenol 456, 465.
Chloropentammin-chrompikrat 264.
— kobaltpikrat 265.
Chloroxodihydrophenanthren 675.
Chloroxy-acenaphthen 628.
— äthoxydiphenylmethan 965.
— äthylbenzol 443.
— äthylthymol 906.
— allylbenzol 530.
— anisol 819.
— benzylalkohol 879.
— benzylanthracen 715.
— benzylchlorid 383.
— benzyldihydroanthracen 708.
Chloroxy-benzylidendihydroanthracen 716.
— caran 75.
— cymol 494, 499.
— diäthylbenzol 501.
— diphenyl 625.
— diphenylnonatetraen 699.
— fluoren 656.
— hydrinden 530, 531.
— isopropylcyclopropan 16.
— isopropylphosphonsäurediphenylester 164.
— mercaptonaphthalin 947.
— methoxyphenylbutan 898.
— methoxytoluol 867.
Chloroxymethyl-cyclobutan 4.
— mercaptobenzol 798.
— mercaptotriphenylmethan 1012.
— naphthalin 615, 617.
— phenylpropan 490.
— triphenylcarbinol 1017.
— triphenylmethan 697.
Chloroxy-naphthalin 581, 582, 603, 604.
— naphthylpropan 620.
— naphthylschwefelbromid 948.
— oxybenzhydrylnaphthalin 1031.
— phenanthren 675.
— phenyldibenzyldihydroanthracen 740.
— phenylnitrophenylbuten 665.
— phenylpropan 471, 474.
— propylbenzol 471, 474.
— propylnaphthalin 620.
— propyltoluol 490, 491.
— styrol 519.
— tetrahydronaphthalin 541.
— tetralin 541.
— tetraphenylmethan 725.
— tolylpropan 490, 491.
— trioxyphenyläthan 1123.
— triphenylmethan 683.
— toluol 332, 355, 383.
— xylol 454, 456, 463, 464, 467.
Chlor-pentamethoxytriphenylmethan 1156.
— phenäthylalkohol 446.
— phenäthylresorcin 966.
— phenanthrol 675.
— phenanthroxyl 675.
— phenanthrylhypobromit 676.
— phenetol 171, 176.
— phenol 170, 172, 174.
Chlorphenoxy-diäthyläther 150.
— diphenylmethan 630.
— essigsäure 172, 177.
— essigsäureäthylester 172, 177.

Chlorphenoxy-essigsäureamid 172, 177.
— essigsäurechlorid 172, 177.
— essigsäuremethylester 172, 177.
— fumarsäure 172, 177.
— fumarsäurediäthylester 172, 177.
— styrol 521.
Chlorphenyl-acetat 176.
— acetoxystyrylsulfon 916.
— äthylalkohol 446.
— allophanat 172.
— allylalkohol 528, 530.
— benzyläther 411.
— butyrat 176.
— carbamat 172.
— chlorbenzyläther 423.
— chlorformiat 172, 177.
— diacetoxystyrylsulfon 1092.
— dibenzyldihydroanthranol 740.
— dimethoxystyrylsulfon 1092.
— dioxystyrylsulfon 1092.
— glykolsäure 172, 177.
— isobutyrat 176.
— mercaptan 297.
Chlorphenylmercapto-acetaminopropionsäure 298.
— acetylaceton 298.
— diäthyläther 291.
— essigsäure 296, 297, 298.
— propionsäure 298.
Chlorphenyl-mercaptursäure 298.
— methoxyphenyläthylen 659.
— methoxyphenylnaphthylmethan 720.
— naphthylsulfon 611.
— nitrobenzyläther 424, 425.
— nitrobenzylsulfon 438, 439, 441.
— oxystyrylsulfon 916.
— phosphat 177.
— propionat 176.
— rhodanid 298.
— schwefelchlorid 298.
— selencyanid 319, 320.
— selenessigsäure 320.
— selenocyanat 319, 320.
— selenoglykolsäure 320.
— sulfat 174, 177.
Chlorphenylsulfon-aceton 297.
— acetonitril 298.
— essigsäureäthylester 298.
— naphthylsulfonaceton 611.
— nitrophenylmethan 441; s. a. 438, 439.
— tolylsulfonaceton 398.
— tolylsulfonacetonoxim 398.
Chlorphenyltetralylsulfon 540.
Chlorphenyl-thioglykolsäure 296, 297, 298.
— thiohydracrylsäure 298.
— tolylsulfon 395.
Chlor-propionsäurebenzylester 417.
— propionsäurephenylester 155.
— propionyloxytoluol 356, 383.
Chlorpropyl-benzyläther 410.
— naphthyläther 579, 599.
— nitrophenylsulfid 310.
— oxyphenylpropan 471.
— oxypropylbenzol 471.
— phenyläther 145.
— phenylsulfid 288.
Chlor-pyrogalloldimethyläther 1067.
— pyrogalloltrimethyläther 1067.
— resorcin 818, 819.
— resorcindiäthyläther 818.
— resorcinmethyläther 819.
— rhodananisol 798.
— rhodanbenzol 298.
— rhodanxylol 468.
— saligenin 879.
— siliciumtriphenolat 168, 169.
— siliciumtrisbromphenolat 186.
— selenophenol 320.
— tetrabromanisol 196, 197.
— tetrabromphenol 196, 197.
— tetrahydronaphthol 541.
— tetralol 541.
— tetramethoxytriphenylmethan 1137.
— thioameisensäurenaphthylester 580, 602.
— thioanisol 297.
— thiobrenzcatechinmethyläther 798.
— thioguajacol 798.
— thionaphthol 589, 612, 613.
— thiophenol 297.
— thionyldioxyanthracen 998.
— thioresorcindimethyläther 827.
— thioxylenol 468.
— thymol 499.
— thymolsulfid 901.
— tolylisopropylalkohol 490, 491.
— tolylsulfonaceton 398.
— triacetoxytriphenylmethan 1106.
— tribenzhydrylphenol 742.
Chlortribrom-anisol 195.
— hydrochinondimethyläther 848.
— jodphenol 202.
Chlortribrom-kresol 336.
— methoxytoluol 336.
— nitroanisol 236.
— nitrophenol 236.
— oxyanisol 821.
— oxyhemellitol 481.
— oxytoluol 336, 386.
— phenol 195.
— resorcin 821.
— resorcinmethyläther 821.
Chlor-trichlorphenoxyhydrochinon 1072.
— trijodanisol 204.
— trijodphenol 204.
— trimethoxytrimethyltriphenylmethan 1111.
— trimethoxytriphenylmethan 1105.
— trimethylbicycloheptanol 75, 88.
— trimethylenglykolbisnitrophenyläther 223.
— trinitroanisol 283.
— trinitrodimethoxybenzol 826.
— trinitrodiphenyläther 243.
— trinitrophenol 283.
— trinitroresorcindimethyläther 826.
— trioxynaphthalin 1095.
— triphenoxymonosilan 168.
— triphenylcarbinol 694.
— triphenylmethoxyphosphordichlorid 694.
— trisäthylmercaptotriphenylmethan 1105.
— trismethylmercaptotriphenylmethan 1105, 1106.
— xylenol 454, 456, 463, 464 467.
— xylenolsulfid 888, 890.
— xylenyloxalsäurechlorid 464.
— xylohydrochinon 891.
— zimtalkohol 528.
Cholestandiol 913.
Cholestantriol 1091.
Cholestendioldiacetat 932.
Cholesterin 556.
Cholinpikrat 276.
Chrompikrate, komplexe 264.
Chromsäure-bisdiphenyläthylester 639.
— bistriphenylmethylester 693.
Chrysofluorenalkohol 682.
Chrysofluorenol 682.
Cinnamyl-acetat 527.
— alkohol 525.
— butyrat 527.
— dithiourethan 528.
— isobutyrat 527.
— isovalerianat 527.
— kresol 665.
— mercaptan 528.

Cinnamyl-phenol 662.
— rhodanid 528.
Citraconsäurebenzylester 419.
Citronellylphenylcarbinol 554.
Citronensäure-dibenzylester 421.
— tribenzylester 421.
Citrus Aurantium, Alkohol $C_{10}H_{18}O$ aus — 93.
Cörulignol 892.
Coniferylalkohol 1093.
Copaivabalsam, Alkohol $C_{15}H_{26}O$ aus — 113.
Copaivasäure 935.
Coryfin 47.
Coryliresinol 937.
Croceopikrat 265.
Crotonbetainpikrat 279.
Crotonsäure-menthylester 44.
— tolylester 379.
Crotyl-guajacol 925.
— naphthyläther 579.
— phenol 533.
— phenyläther 147.
— veratrol 926.
Cubebenöl, Sesquiterpenalkohol aus — 113.
Cubebol 112.
Cubeboldibromid 112.
Cumenol 476.
Cuminalkohol 500.
Cuminyl-acetat 500.
— butyrat 500.
— isobutyrat 500.
— propionat 500.
— valerianat 500.
Curcuma aromatica, Sesquiterpenalkohole aus — 516.
Cyanamidodithiokohlensäuredibenzylester 435.
Cyanessigsäurementhylester 44.
Cyanmalonsäure-benzylesteramid 419.
— dibenzylester 419.
Cyanmethyl-äthoxyphenylsulfon 854.
— bromphenylsulfon 302.
— chlorphenylsulfon 298.
— cyclohexyläther 12.
— methoxyphenylsulfon 797.
— naphthylsulfon 588, 612.
— nitrophenylsulfon 309.
— phenäthyläther 452.
— phenylsulfon 293.
— tolylsulfon 399.
Cyanpropylbenzyläther 421.
Cyclobutanol 3.
Cyclobutylcarbinol 4.
Cyclocitronellol 53.
Cyclocitronellolacetat 53.
Cyclodecandiol 753.
Cyclogallipharol 518.
Cycloheptadecanol 59.
Cycloheptadecenol 100.
Cycloheptancyclooctanolspiran 98.
Cycloheptandiol 750.
Cycloheptandiolborsäure 750.
Cycloheptanol 16.
Cycloheptanthiol 16.
Cycloheptyl-acetat 16.
— carbinol 26.
— cycloheptanol 98.
— cycloheptanolallophanat 98.
— mercaptan 16.
— phenyläther 148.
Cyclohexadien-chinon 959.
— naphthochinon 1005.
Cyclohexancyclohexanolspiran 93.
Cyclohexandiol 743, 744, 745, 746, 747.
Cyclohexandiol- s. a. Chinit-.
Cyclohexandiol-acetat 745.
— äthyläther 745.
— bischlormethyläther 746, 747.
— borsäure 744.
— diacetat 744, 745, 747.
— diäthyläther 747.
— dibenzyläther 747.
— diisobutyläther 747.
— diisovalerianat 747.
— dimethyläther 746, 747.
— dipropionat 747.
— dipropyläther 747.
— dischwefelsäureester 745.
— isoamyläther 746, 747.
— methyläther 745, 746, 747.
Cyclohexandionsulfonsäure 812.
Cyclohexanhexol 1157.
Cyclohexanol 5.
Cyclohexanolurethan 11.
Cyclohexan-pentol 1151.
— spirocyclohexanol 93.
— thiol 14.
— triol 1058.
— trioläthyläther 1058.
— trioltriacetat 1058.
Cyclohexenol 59, 60, 61.
Cyclohexenol, Carbäthoxyderivat 60.
Cyclohexenyl-acetat 59, 60, 61.
— anisol 561.
— carbinol 61.
— cyclohexanol 107.
— cyclohexanol, saures Succinat 107.
— kresol 562.
— phenol 561.
— phenolacetat 561.
— phenolmethyläther 561.
Cyclohexyl-acetat 10.
— äthylalkohol 27.
— äthylenglykol 751.
Cyclohexyl-äthylenglykoläthyläther 751.
— allophanat 11.
— allylalkohol 62.
— allylalkoholallophanat 62.
— amylalkohol 55.
— anisol 548, 549.
— benzhydrylcarbinol 668.
— benzyläther 410.
— benzylcarbinol 553.
— butanol 38.
— butenol 65.
— butylalkohol 38.
— butyrat 11.
— carbamat 11.
— carbonat 11.
— carbinol 24.
— carvacryläther 494.
— chlorformiat 11.
— cyclohexandiol 760.
— cyclohexanol 95, 96.
— cyclohexanol, Oxalat 96; saures Succinat 96.
— dekalol 115.
— dioxyphenyläthan 930.
Cyclohexyldiphenyl-äthandiol 997.
— äthylalkohol 668.
— äthylenglykol 997.
— carbinol 668.
— carbinolmethyläther 668.
Cyclohexyl-formiat 10.
— glycerin 1058.
— glycerindibromhydrin 34.
— hexanol 56.
— hexylalkohol 56.
— hydrobenzoin 997.
— hydrobenzoinacetat 997.
— isobutyrat 11.
— isovalerianat 11.
— kresol 551, 552.
— mercaptan 14.
— naphthol 649.
— nitrophenylsulfid 311.
Cyclohexyloxy-acetaldehyddiäthylacetal 10.
— aceton 10.
— acetonitril 12.
— acetonphenylhydrazon 10.
— essigsäuremethylester 11.
— triphenylmethan 690.
Cyclohexyl-palmitat 11.
— pentanol 55.
— phenäthylcarbonat 451.
— phenetol 548, 549.
— phenol 548.
— phenolacetat 549.
— phenoläthyläther 548, 549.
— phenolbutyläther 548, 549.
— phenolmethyläther 548, 549.
— phenolpropyläther 548, 549.
— phenyläther 148.
— phenylcarbinol 551.

Cyclohexyl-phenylmethylmercaptan 551.
— phenylsulfid 289.
— phenylsulfon 289.
— propantriol 1058.
— propylalkohol 34.
— propylalkoholacetat 34.
— resorcin 929.
— stearat 11.
— tetrahydronaphthol 565.
— tritylather 690.
— xanthogensäure 11.
Cyclononanol 32.
Cyclooctanol 25.
Cyclooctanonpinakon 762.
Cyclooctylcarbinol 32.
Cyclopentadiennaphthochinon 1005.
Cyclopentandiol 742, 743.
Cyclopentandiol-borsäure 743.
— diacetat 743.
Cyclopentanol 3.
Cyclopentanthiol 4.
Cyclopentenyl-äthylalkohol 62.
— butylalkohol 62.
— carbinol 61.
— dimethoxyphenyltridecan 937.
— dioxyphenyltridecan 937.
— oxymethoxyphenyltridecan 937.
— phenol 560.
— phenolacetat 560.
— phenolmethyläther 560, 561.
— tridecylalkohol 100.
— undecylalkohol 99.
Cyclopentyl-acetat 4.
— äthylalkohol 25.
— benzyläther 410.
— butylalkohol 37.
— carbinol 15.
— cyclohexanol 93.
— cyclohexylcarbinol 97.
— cyclopentanol 72.
— dioxyphenylmethan 930.
— dioxyphenyltridecan 932.
— diphenylcarbinol 668.
— mercaptan 4.
— methylresorcin 930.
— naphthyläther 579, 599.
— oxycyclopentylcyclopentan 111.
— phenol 546.
— phenolacetat 546.
— phenolmethyläther 546.
— phenyläther 147.
— propylalkohol 31.
Cyclopropyl-äthylenglykol 743.
— butanol 25.
— carbinol 3.
Cyclopropyl-decanol 58.
— heptanol 54, 55.
— hexanol 37.
— methylphenyläther 147.
— methylrhodanid 3.
— nonanol 57.
— octanol 56.
— pentanol 32.
Cymbopogon caesius, Sesquiterpenalkohol aus — 112.
Cyperol 516.
Cypressenöl, Alkohole aus — 93, 112.

D.

Darwinol 104.
Daucol 114.
Decandicarbonsäuredimenthylester 46.
Decylresorcin 910.
Dehydro-benzylidendinaphthol 1046.
— benzylidendinaphtholoxim 1046.
— bisoxynaphthylsulfid 946.
— dicarvacrol 985.
— ergosterin 654.
— naphtholsulfid 946.
— naphtholsulfon 946.
— nitrobenzylidendinaphthol 1046, 1047.
— nitrobenzylidendinaphthol, Dinitroderivat 1046.
— nitrobenzylidendinaphtholoxim 1046, 1047.
Dekalin-diol 759.
— dioldiacetat 759.
Dekalol 72, 73, 74, 75.
Dekalol-acetat 74.
— oxalat 74, 75.
— succinat, saures 74, 75.
Dekalyl-anisol 565.
— hydrochinondimethyläther 935.
— phenol 566.
— resorcindimethyläther 934.
des-Methyldauricin 1136.
Desoxybenzoinpinakon 1037, 1038.
Dextropimarol 556.
Di- s. a. Bis-.
Diacetessigsäurementhylester 48.
Diacetonalkoholbenzyläther 415.
Diacetoxy-anthracen 998, 999, 1000.
— anthranylacetat 1102.
— benzoanthracen 1023.
— benzol 784, 817, 843.
Diacetoxy-bisacetylmercaptobenzol 1121.
— bisäthylmercaptobenzol 1120.
— bisnitrophenylmercaptonaphthalin 1125.
— camphan 760.
— carbäthoxyoxyanthracen 1102.
— cymol 901.
— dianthranyl 1052.
— dianthrylsulfid 1000.
— difluorenyl 1045.
— dihydroanthracen 992.
— dihydronaphthalin 933.
— dihydronaphthochinon 1127.
— dimercaptobenzol 1120.
— dimethoxyphenyltrimethoxyphenylpropan 1168.
Diacetoxydimethyl-dihydroanthracen 994.
— diphenyläther 375.
— diphenylhexadiin 1016.
— diphenylsulfon 863.
— naphthalin 959.
— triphenylcarbinol 1111.
— triphenylmethan 1019.
Diacetoxy-diphenyl 960, 962.
— diphenylanthracen 1044.
— diphenylsulfid 1073.
— diphenylsulfon 858, 1073.
— diphenylsulfoxyd 1073.
— durol 902.
— hexylbenzol 904.
— hydrinden 925.
— methylanthracen 1005.
— methyldihydroanthracen 993.
— methyldiphenylmethan 973.
— methyldiphenylsulfon 874.
— methylentetrahydroanthracen 994.
— naphthalin 945, 949, 951, 953.
— phenanthren 1001, 1002, 1003.
— phenoxydiacetoxynaphthalin 1095, 1156.
— phenyldibenzocycloheptatrien 1029.
— phenylpropan 896.
— propylbenzol 896.
— stilben 989.
— styrol 913.
— tetrahydroanthracen 975.
— tetralin 926, 927.
— tetramethyldiphenyl 981.
— tetramethylstilben 996.
— toluol 879.
— triacetoxyphenylnaphthalin 1156.

Diacetoxy-triphenylcarbinol 1108.
— triphenylmethan 1010.
Diacetylcystindibenzylester 422.
Diäthoxy-anthracen 999, 1000.
— benzhydrol 1099.
— benzhydrylidenfluoren 1045.
— benzol 780, 814, 840.
— benzylalkohol 1082.
— diacetoxyanthracen 1134.
— dimethyldiphenyl 974.
— dinaphthyl 1028.
— diphenoxyäthylen 152.
— diphenyl 960, 962.
— diphenyläther 816.
— diphenylditellurid 857.
— diphenyltellurdichlorid 857.
— ditetralyl 1007.
— phenyläthan 888.
— stilben 988.
— tetraacetoxydianthranyl 1167.
— tetrabenzylbuten 1044.
— tetraphenylbutan 1037.
— tetraphenylbutin 1048.
— tolan 998.
— triphenylcarbinol 1108.
— xylol 891.
Diäthyl-acenaphthylenglykol 981.
— acetessigsäurementhylester 48.
— äthylendiamindicarbonsäurediphenäthylester 452.
— aminoäthoxyallylnaphthalin 637.
Diäthylaminoäthylcarbamidsäure-benzylester 420.
— hexahydrobenzylester 24.
— menthylester 46.
— phenäthylester 452.
Diäthylaminoäthyl-dimethylphenylcarbonat 458.
— methoxyphenyläther 844.
— naphthylsulfid 589.
— phenylcarbonat 157.
— phenylsulfid 293.
— tolylsulfid 366.
Diäthylamino-butylphenyläther 162.
— essigsäurephenäthylester 452.
— propylenglykolnaphthyläther 581, 603.
— propylphenyläther 162.
Diäthyl-aminpikrat 268.
— benzyläthylenglykol 907.
— benzylisothioharnstoff 434.
Diäthyl-benzyloxyathylamin 421
— bisphenoxypropylammoniumhydroxyd 162.
— bromessigsäuretolylester 379.
— cyclopentanol 37.
— cyclopropylcarbinol 32.
— diphensuccindandiol 1007.
— diphenylpropylalkohol 653.
— glycinphenäthylester 452.
— kresol 508, 509.
— kresolacetat 508, 509.
— malonsäureäthylesterbenzylester 418.
— methoxyphenyläthylenglykol 1090.
— oxyphenylcarbinol 903.
— phenol 501.
— phenoxybutylamin 162.
— phenoxypropylamin 162.
Diäthylphenyl-acetat 501.
— äthylenglykol 905.
— äthylenglykolacetat 905.
— äthylenglykoldiacetat 905.
— carbinol 506.
— dihydroanthranol 710.
— mercaptoäthylamin 293.
— methoxyphenyläthylen 667.
— thiohydroxylamin 296.
Diäthyl-resorcin 901.
— saligenin 903.
— thiocarbamidsäurebornylester 87.
— xylenolmethyläther 513.
Diallyl-kresol 562.
— oxybenzol 781.
— phenol 561.
Diamyrinäther 570.
Dianethol 525.
Dianisol 960, 961, 962.
Dianisyl 967.
Dianisyl- s. a. Bismethoxyphenyl-.
Dianisyl-ditellurid 857.
— hydrochinon 1137.
Dianisylidenacetonketochlorid 1006.
Dianisyl-methan 976.
— styrylmethylperchlorat 1113.
— tellurid 801, 857.
— telluroniumoxyd 801.
Dianthranol 1052.
Dianthranol-diacetat 1052.
— dimethyläther 1052.
Dianthranyl-äther 670.
— disulfid 673.
— sulfid 672.
— tetrasulfid 673.
Diaquotetramminkobaltpikrat 265.
Diasaron 1092.
Diazido-mesitol 484.
— oxymesitylen 484.
Dibenzhydryl-äther 634.
— diphenyläther 685.
— disulfid 636.
— kresol 738.
— phenol 738.
— sulfid 636.
Dibenzofluorenol 719.
Dibenzyl-acenaphthylenglykol 1036.
— äther 412.
— ätherperoxyd 413.
— äthylacetat 647.
— äthylalkohol 647.
— anisol 698.
— benzhydrylcarbinol 728.
— benzpinakon 1055.
— carbinol 644.
— diphensuccindandiol 1049.
— diselenid 442.
— disulfid 437.
— disulfoxyd 438.
— formal 414.
— fumarat 419.
— isomenthol 668.
— isopropylalkohol 650, 1245.
— kresol 701.
— kresolmethyläther 701.
— maleinat 419.
— naphthyläthylenglykol 1032.
— oxydiäthylmalonsäure 421.
— oxydiäthylsulfid 413.
— oxydiäthylsulfoxyd 413.
— oxydibutylsulfid 414.
— oxydipropylsulfid 414.
— oxyhydrochinon 1119.
— oxynaphthalin 957.
— oxytriphenylcarbinol 1108.
— pentasulfid 438.
— phenol 698.
— phosphat 422.
— propandiol 982.
— seleniddichlorid 442.
— succinat 418.
— sulfid 429.
— sulfiddijodid 429.
— sulfidsulfonäthylen 431.
— sulfon 430.
— sulfoxyd 429.
— tartrat 421.
— tetrasulfid 438.
— trithiocarbonat 435.
Dibiphenyl- s. a. Bisdiphenylyl-.
Dibiphenylcarbinol 725.
Dibornylcarbonat 84.
Dibornyltartrat 86.
Dibrenzcatechin 1128.

Dibrenzcatechin-antimonigsäure 773.
— arsonoessigsäure 776.
— arsonoessigsäuremethylester 776.
— borsäure 771.
— eisensäure 774.
— methylarsonsäure 775.
— tetraacetat 1129.
— trimethyläther 1128.
— trimethylätheracetat 1129.
Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorid 786.
— phosphormonochlorid, dimeres 786.
Dibromacetoxy-benzylidenbromid 337, 386.
— dibrommethylbenzol 337, 386.
— diphenylpropan 644.
— naphthalin 606.
— phenylchlorphenylpropan 644.
— toluol 334.
Dibrom-adipinsäuredibenzylester 418.
— äthoxyacetoxytoluol 860.
— äthoxybenzhydrol 966.
— äthoxycyclohexan 14.
— äthoxynaphthalin 606.
— äthoxytoluol 334.
— äthylfluorenol 665.
— allobetulon 942.
— amyrin 571.
— anisol 188, 189.
— anisylidenfluoren 712.
— benzhydrol 635.
— benzpinakon 1035.
— benzylalkohol 423, 424.
— bernsteinsäureditolylester 380.
— bisäthoxymethylphenyläthan 980.
— bisäthoxyphenyläthan 971.
— bisäthoxyphenyläthylen 990.
— bisbrommethoxyphenyläthylen 990.
— bismethoxymethylphenyläthan 980.
— bismethoxyphenyläthan 971.
— bismethoxyphenyläthylen 990.
— bismethoxyphenylpropen 993.
— bistolylmercaptoäthan 397.
— bistolylmercaptoäthylen 397.
— brenzcatechin 788.
— brenzcatechinmethyläther 788.
Dibrom-brenzcatechinmethylätheracetat 788.
— carotol 114.
— carvacrol 494.
— cyanmethyltolylsulfon 398.
— cyclohexandiol 746.
— diacetoxynaphthalin 951.
— diacetoxytetrahydroanthracen 975.
— diacetoxytoluol 860, 862.
— diazidooxyhemellitol 481.
— diazidooxypseudocumol 483.
— diazidooxytoluol 342.
— diheptacyclendisulfid 738.
— dijodkresol 338.
— dijodmethoxytoluol 338.
— dijodoxytoluol 338.
— dimethoxyacetoxypropylbenzol 1086.
— dimethoxydiacetoxybenzol 1120.
— dimethoxydibenzyl 967.
— dimethoxytoluol 877.
— dimethoxyxylol 888.
— dimethyldichlormethylcyclohexadienol 101.
— dimethyltrichlormethylcyclohexadienol 101.
— dinaphthyldisulfid 613.
Dibromdinitro-äthoxyäthylbenzol 448.
— anisol 251.
— diphenyläther 233, 243.
— diphenyldisulfid 315.
— hydrochinondimethyläther 852.
— hydrochinonmethyläther 851.
— kresol 342, 392.
— methoxyäthylbenzol 448.
— methoxytoluol 342, 392.
— oxytoluol 342, 392.
— phenol 251.
Dibromdioxy-dimethyltriphenylcarbinol 1111.
— dinaphthylsulfid 947.
— naphthalin 945, 951, 954, 955, 957.
— phenanthren 1004.
— tetramethoxydiphenyl 1162.
— toluol 860, 877.
— xylol 888.
Dibromdiphenyl-äther 185.
— benzpinakon 1054, 1055.
— diselenid 321.
— disulfid 302.
— hexadien 1006.
— methoxyphenyläthan 696.
— propylacetat 644.
— selenid 320.
Dibrom-diphenylsulfon 301.
— dithioresorcindipropionsäure 831.
— dithymol 985.
— fluorenol 656.
— guajacol 788.
— guajacolacetat 788.
— hemellitenol 480.
— hydrocedriret 1162.
— hydrochinon 847.
— hydrochinondiacetat 847.
— hydrochinondimethyläther 847.
— hydrochinonmethyläther 847.
— isoamylanisol 505.
— isopseudocumenol 483.
— jodanisol 201.
— jodphenetol 201.
— jodphenol 201.
— kreosol 868.
— kresol 334, 357, 384, 385.
— kresolbenzein, Carbinolform 1111.
— kresorcin 860.
— menthadienon 500.
Dibrommethoxy-acetoxytoluol 860.
— benzylfluoren 706.
— benzylidenbromid 386.
— benzylidenchlorid 335.
— benzylidenfluoren 711, 712.
— dibenzyl 637.
— dibrommethylbenzol 386.
— dichlormethylbenzol 335.
— fluoren 655.
— hydrinden 531.
— methylbutylbenzol 508.
— methylmercaptobenzol 798.
— naphthalin 583, 606.
— phenylsulfonaceton 797.
— stilben 658.
— styrol 521.
— toluol 334, 335, 358, 385.
— xylol 464.
Dibrommethyl-butylanisol 508.
— chinitrol 385.
— fluorenol 661.
— naphthochinitrol 616.
— naphthol 616.
— phenylacetat 334.
— phenylsulfat 358.
Dibromnaphthol 583, 605, 606.
Dibromnaphthol-acetat 606.
— äthyläther 606.
— methyläther 583, 606.
Dibromnitro-anisol 234.
— dioxydimethyldiisopropyltriphenylmethan 1022.
— diphenyläther 214, 222, 233.

Dibromnitro-hydrochinonmethyläther 850.
— kresol 362, 390.
— methoxydibenzyl 637.
— methoxydiphenyläther 841.
— diphenyldisulfid 307.
— methoxymethylbutylbenzol 508.
— methylbutylanisol 508.
— naphthol 609.
— oxyanisol 823.
— oxydiphenyl 626, 627.
— oxynaphthalin 609.
— oxytoluol 362, 390.
— phenol 234.
— phenylmethoxyphenyläthan 637.
— pyrogalloltrimethyläther 1070.
— resorcin 823.
— resorcindimethyläther 823.
— resorcinmethyläther 823.
— tetraoxytriphenylmethan 1137.
Dibrom-orcin 877.
— orcindimethyläther 877.
— oxodihydrophenanthren 676.
Dibromoxy-acetoxynaphthalin 951.
— äthoxydiphenylmethan 966.
— äthoxytoluol 860.
— äthylfluoren 665.
— allobetulon 942.
— anisol 820.
— benzylalkohol 884.
— benzylbromid 336, 386.
— benzylidenazid 342.
— benzylidenbromid 337, 386.
— benzylidenchlorid 335.
— benzylidenchloridbromid 386.
— brommethylbenzol 336, 386.
— chlorbrommethylbenzol 386.
— cyclohexylpropan 34.
— cymol 494, 500.
— diazidomethylbenzol 342.
— dibrommethylbenzol 337, 386.
— dichlormethylbenzol 335.
Dibromoxydimethyl-benzylacetat 897.
— benzylbromid 481, 482.
— benzylidenazid 481, 483.
— benzylidenbromid 481.
— benzylidenchlorid 480, 483.
— benzylidenchloridbromid 481.
Dibromoxydimethyl-brommethylbenzol 481, 482.
— chlorbrommethylbenzol 481.
— chlorbrommethylbenzol, Acetat 481.
— diazidomethylbenzol 481, 483.
— dibrommethylbenzol 481.
— dibrommethylbenzol, Acetat 481.
— dichlormethylbenzol 480, 483.
— dichlormethylbenzol, Acetat 481.
Dibromoxy-diphenyl 623, 624, 625.
— fluoren 656.
— hemellitol 480.
— hemellitylbromid 481.
— inden 559.
— mercaptodinaphthyläther 947.
— methoxybenzylidenbromid 861.
— methoxybenzylidenchlorid 860, 861.
— methoxytoluol 860, 868.
— methylbisoxymethylbenzol 1088.
— methylfluoren 661.
— methylnaphthalin 616.
— naphthalin 583, 605, 606.
— pentamethylbenzol 509.
— phenanthren 676.
— propylcyclohexan 34.
— propylfluoren 667.
— pseudocumol 483.
— tetrahydronaphthalin 538.
— tetralin 538.
— tetraphenylmethan 725.
— toluol 334, 357, 384, 385.
— triphenylmethan 685.
— xylol 455, 456, 461.
Dibromphenanthren-hydrochinon 1004.
— hydrochinondiacetat 1004.
Dibromphenol 188, 189.
Dibromphenyl-acetat 189.
— brombenzyläther 423.
— mercaptan 302.
— methoxyphenyläthan 637.
— methoxyphenylpropan 643.
— nitrobenzyläther 425.
— schwefelbromid 303.
Dibromphloroglucintrimethyläther 1079.
Dibrompropyl-chlornitrophenyläther 227.
— dibromphenyläther 189.
— dinitrophenyläther 242.
— fluorenol 667.
Dibrompropyl-guajacol 893.
— tribromphenyläther 194.
— trinitrophenyläther 281.
— veratrol 893.
Dibrom-pyrogallol 1068.
— pyrogalloldimethyläther 1068.
— pyrogalloltriacetat 1069.
— pyrogalloltrimethyläther 1068, 1069.
— resorcin 820.
— resorcindiacetat 820.
— resorcindimethyläther 820.
— resorcinmethyläther 820.
— tetraacetoxynaphthalin 1127.
— tetrahydronaphthol 538.
— tetrakisäthoxyphenylbuten 972.
— tetralol 538.
— tetralylacetat 539.
— tetraoxynaphthalin 1127.
— thioanisol 302.
— thiobrenzcatechindimethyläther 798.
— thiophenol 302.
— thymol 500.
— tolylsulfonessigsäurenitril 398.
— trijodanisol 205.
— trijodphenol 205.
— trimethylbistrimethoxyphenylcyclohexan 1163.
— trioxydiphenylmethan 1098.
— trioxynaphthalin 1096.
— xylenol 455, 456.
Dibutyl-cyclopropylcarbinol 57.
— phenyläthylenglykol 910.
— phenylcarbinol 515.
— resorcin 909.
Dicamphenyläther 105.
Dicarbomethoxyprotocatechualkohol 1084.
Dicarvacrol 985.
Dichloracetiminophenyläther 154.
Dichloracetoxy-äthylanthracen 679.
— anthracen 671, 672.
— benzylanthracen 714, 715, 716.
— benzylidendihydroanthracen 717.
— chlorbenzylidendihydroanthracen 718.
— methylanthracen 678, 679.
— phenylanthracen 711.
— toluol 332.
Dichloräthoxy-anthracen 671.
— benzylanthracen 715, 716.

Dichloräthoxy-benzyliden-dihydroanthracen 716, 717.
— chlorbenzylidendihydro-anthracen 718.
— methylanthracen 678.
— methylphenylanthracen 718.
— phenylanthracen 711.
— toluol 332.
Dichlor-äthylbenzhydryl-dihydroanthranol 733.
— äthyldihydroanthranol 666.
— allyloxypropenylbenzol 522.
— allylphenol 529.
— allylpropenylphenol 561.
— anetholdichlorid 470.
— anisol 178, 179.
— anisylidenfluoren 712.
— anthrahydrochinon-diacetat 1000.
— benzhydrol 635.
— benzpinakon 1035.
— benzylanthranylacetat 714.
— benzylbenzhydryldihydro-anthranol 739.
— benzylchlorbenzyldihydro-anthranol 733.
— benzyldihydroanthranol 708, 709.
— benzylidendihydroanthra-nol 717.
— benzyloxymethylanthra-cen 678.
— bisäthoxyphenyläthylen 990.
Dichlorbismethoxyphenyl-äthylen 990.
— pentadien 1006.
— propen 992.
Dichlorbismethylmercapto-diphenyl 961, 962.
— triphenylcarbinol 1108.
— triphenylchlormethan 1010.
— triphenylmethan 1009.
Dichlorbistolylmercapto-äthan 397.
Dichlorbrom-äthoxyäthoxy-methyldihydroanthracen 994.
— anisol 187, 188.
— dinitroanisol 250, 251.
— dinitrophenol 250, 251.
— dioxynaphthalin 949.
— dioxynaphthalindiacetat 949.
— kresol 334.
— methoxytoluol 334.
— oxyoxymethyldihydro-anthracen 993.
Dichlorbrom-oxytoluol 334, 384.
— phenol 187.
— pyrogalloldimethyläther 1068.
— pyrogalloldimethyläther-acetat 1068.
Dichlor-butylbenzhydryl-dihydroanthranol 734.
— butyloxyanthracen 671.
— chlormethoxybenzylan-thracen 716.
— cyclohexantetrol 1117.
— diacetoxyanthracen 1000.
— diacetoxynaphthalin 951.
— diäthoxydiphenyltellurid 857.
— diäthoxyphenyldihydro-anthracen 1024.
— dibenzyldihydroanthranol 732.
Dichlordibrom-anisol 191.
— benzpinakon 1035.
— bischlorbromoxydimethyl-phenoxytetramethyl-diphenyldisulfid 889.
— dioxytetramethyldiphenyl-sulfid 889.
— hydrochinondimethyl-äther 847.
— jodanisol 201.
— jodphenol 201.
— kresol 335, 385.
— methoxybenzyldihydro-anthracen 709.
— methoxytoluol 335.
— methylchinitrol 385.
— nitroanisol 235.
— nitrophenol 235.
— nitrophenolmethyläther 235.
— oxyhemellitol 480.
— oxymercaptotetramethyl-diphenyläther 889.
— oxymethoxytoluol 860, 861.
— oxypseudocumol 483.
— oxytoluol 335, 385.
— phenol 190, 191.
Dichlor-dicyclohexyläther 12.
— dihydroanthrahydrochinon 991.
— dimercaptobenzol 830.
— dimercaptodiphenyl 962.
Dichlordimethoxy-diacetoxy-benzol 1119.
— dibenzyl 967.
— diphenyl 962.
— diphenyldisulfid 798.
— diphenyldisulfoxyd 798.
— diphenylmethan 965.
— phenyldihydroanthracen 1024.
Dichlordimethoxy-tetra-phenylbutan 1037.
— triphenylcarbinol 1107.
— triphenylmethan 1009.
Dichlordimethyldiphenyl-sulfon 366, 461.
Dichlordinitro-anisol 248, 249.
— dioxydiphenyldisulfid 829.
— dioxydiphenyldisulfid-diacetat 829.
— dioxytriphenylmethan 1011.
— diphenyläther 227, 242, 249.
— diphenyldisulfid 313, 314.
— diphenylsulfid 312.
— diphenylsulfon 313, 314.
— diphenylsulfoxyd 312.
— hydrochinondimethyl-äther 851.
— hydrochinonmethyläther 851.
— phenol 248, 249.
Dichlordioxy-benzyldihydro-anthracen 1025.
— dibenzyl 970.
— dihydroanthracen 991.
— dihydroanthracendiacetat 991.
— dihydroanthracendiäthyl-äther 991.
— dimethyldiisopropyl-diphenylsulfid 901.
— dimethyldiphenylsulfid 355, 874.
— dinaphthyldisulfid 948.
— dinaphthyldisulfiddiacetat 948.
— dinaphthyltrisulfid 948.
— diphenyldihydroanthracen 1041.
— naphthalin 951, 955.
— phenyldihydroanthracen 1024.
— tetramethoxydiphenyl 1161.
— tetramethyldiphenylsulfid 888, 890.
Dichlordiphenoxymonosilan 168.
Dichlordiphenyl-äther 176.
— diäthylsulfid 453.
— dihydroanthranol 730.
— diselenid 320.
— disulfid 298.
— selenid 320.
— sulfon 297.
Dichlor-dithioresorcin 830.
— dithioresorcindiessigsäure 831.
— dithioresorcindimethyl-äther 831.

Dichlor-essigsäurenaphthylester 601.
— essigsäurephenylester 84.
— essigsäuretolylester 378.
— fluorenol 656.
Dichlorhydrintriphenylmethyläther 690.
Dichlorhydrocedriret 1161.
— hydrochinon 845.
— hydrochinondiacetat 845, 846.
— hydrochinondimethyläther 845, 846.
— isoamylbenzhydryldihydroanthranol 734.
— isoamyloxyanthracen 671.
— isobutylbenzhydryldihydroanthranol 734.
— isopropylbenzhydryldihydroanthranol 733.
— isopropyltrityläther 690.
— jodanisol 200.
— jodphenetol 200.
— jodphenol 200.
— jodphenylacetat 201.
— kresol 332, 333, 356, 383.
— kresoxyanthracen 671, 672.
— kresoxyphosphin 331, 354.
— menthandiol 754, 755.
Dichlormethoxy-acetoxytoluol 867.
— anthracen 671.
— benzylanthracen 715.
— benzylanthracendibromid 709.
— benzylfluoren 706.
— benzylidendihydroanthracen 716, 717.
— benzylidenfluoren 712.
— chlorbenzylidendihydroanthracen 717.
— dibenzyl 637.
— dichlorpropylbenzol 470.
— methylanthracen 678.
— methylphenylanthracen 718.
— naphthalin 582, 604.
— toluol 332, 356.
Dichlormethyl-benzhydryldihydroanthranol 732.
— benzyldihydroanthranol 710.
— chinitrol 383.
— dihydroanthranol 664.
— diphenyldisulfid 400.
— diphenylsulfon 395.
— mercaptotriphenylmethan 684.
— naphthol 615.
— oxyisopropylcyclohexanol 755.
— phenylacetat 332.
Dichlormethylphenyl-benzhydryläther 633.
— carbinol 447.
— dihydroanthranol 709.
— mercaptoessigsäure 366.
— thioglykolsäure 366.
Dichlor-naphthol 582, 604.
— naphtholmethyläther 582, 604.
Dichlornitro-acetoxydihydroanthracen 660.
— acetoxyphenyldihydroanthracen 706.
— äthoxyphenyldihydroanthracen 706.
— anisol 229, 230, 231.
— dihydroanthranol 660.
— dihydroanthranylacetat 660.
— diphenyläther 227, 228, 230.
— diphenyldisulfid 307, 309.
— kresol 362.
— methoxydiphenyläther 841.
— oxydihydroanthracen 660.
— oxytoluol 362.
— phenol 229, 230, 231.
— phenylacetat 231.
— pyrogalloltrimethyläther 1070.
Dichlornitroso-acetoxydihydronaphthalin 559.
— anisol 205.
Dichlorotetramminkobaltpikrat 265.
Dichloroxy-äthoxymethylphenyldihydroanthracen 1025.
— äthylbenzhydryldihydroanthracen 733.
— äthyldihydroanthracen 666.
— allylbenzol 529.
— benzylalkohol 879.
— benzylanthracen 715.
— benzylbenzhydryldihydroanthracen 739.
— benzylbromid 384.
— benzylchlorbenzyldihydroanthracen 733.
— benzyldihydroanthracen 708, 709.
— benzylidendihydroanthracen 717.
— brommethylbenzol 384.
— butylbenzhydryldihydroanthracen 734.
— butylbenzol 486.
— dibenzyldihydroanthracen 732.
— diphenyldihydroanthracen 730.
Dichloroxy-fluoren 656.
— isoamylbenzhydryldihydroanthracen 734.
— isobutylbenzhydryldihydroanthracen 734.
— isopropylbenzhydryldihydroanthracen 733.
— methoxybenzyldihydroanthracen 1025.
— methoxymethylphenyldihydroanthracen 1025.
Dichloroxymethyl-anthracen 678.
— benzhydryldihydroanthracen 732.
— benzyldihydroanthracen 710.
— dihydroanthracen 664.
— naphthalin 615.
— phenyldihydroanthracen 709.
Dichloroxy-naphthalin 582, 604.
— oxypropylbenzol 894.
— phenylbenzhydryldihydroanthracen 739.
— phenylbenzyldihydroanthracen 731.
— phenylbutan 486.
— phenylpropylalkohol 894.
— propenylbenzol 522.
— propylbenzhydryldihydroanthracen 733.
— toluol 332, 333, 356, 383.
— xylol 454, 456, 464, 467.
Dichlor-phenäthylalkohol 446.
— phenol 178, 179.
— phenoxyanthracen 671.
— phenoxyphosphin 165.
Dichlorphenyl-acetat 179.
— äthoxybenzylanthracen 735.
— äthylalkohol 447.
— anthranylacetat 711.
— benzhydryldihydroanthranol 739.
— benzyläther 411.
— benzyldihydroanthranol 731.
— dihydrothebenol 1113 Anm.
Dichlorphenylenbisthioglykolsäure 831.
Dichlorphenyl-mercaptan 298.
— mercaptoacetylaceton 299.
— mercaptoessigsäure 299.
— methoxyphenyläthan 637.
— oxybenzylanthracen 735.
— schwefelchlorid 299.
— tetrahydrothebenol 1113.
— thioglykolsäure 299.
— tolyldisulfid 400.

Dichlorphenyl-tolylsulfon 395.
— xylenylsulfon 461.
Dichlor-propenylphenol 522.
— propenylphenolallyläther 522.
— propylbenzhydryldihydroanthranol 733.
— propyloxyanthracen 671.
— pyrogalloldimethyläther 1067.
— resorcin 819.
— saligenin 879.
— siliciumdiphenolat 168.
— tetrakisäthoxyphenylbuten 1145.
— tetrakismethoxyphenylbuten 1145.
— tetranitrodiphenyläther 247.
— thioanisol 298, 299.
— thiophenol 298.
— triacetoxynaphthalin 1096.
— tribromanisol 195, 196.
— tribromphenol 195, 196.
— trijodanisol 205.
— trijodphenol 204.
— trinitrodiphenyläther 243.
— trioxynaphthalin 1096.
— xylenol 454, 456, 464, 467.
Dicinnamyl-äther 527.
— disulfid 528.
Dicuminyl-sulfon 500.
— sulfoxyd 500.
Dicyandiamidpikrat 266.
Dicycloheptylsulfid 16.
Dicyclohexyl-adipat 11.
— äther 10, 95.
— äthylalkohol 98.
— äthylenglykoläthyläther 761.
— benzol 8.
— carbinol 97.
— carbonat 11.
— cyclohexanol 116.
— cyclohexanolacetat 116.
— diphenyläthandiol 1008.
— diphenyläthylenglykol 1008.
— formal 10.
— kresol 568.
— phenol 567.
— phenyläthandiol 935.
— phenyläthylenglykol 935.
— phenylcarbinol 567.
Dicyclopentadien-diglykol 1117—1118.
— glykol 902.
Dicyclopentyl-sulfid 4.
— sulfoxyd 4.
Dieugenoläthylenäther 923.
Dieugenyloxydiäthylsulfid 923.
Difenchylsulfit 79.
Difluorenyl-äther 655.
— disulfid 656.
Difluorenylidendisulfid 656.
Difluorenylsulfid 656.
Difuchsonyltetrahydrat 1150.
Diglycylglycinbetainpikrat 278.
Diguajacyläthylen 1131 bis 1132.
Dihexylresorcin 910.
Dihomocamphenilyläther 76.
Dihydrindylsulfon 532.
Dihydro-abietinol 556.
— anethol 470.
— anthranol 660.
— anthrol 660.
— anthrolacetat 660.
— atractylol 99.
— benzanthranolmethyläther 681.
— betulin 932.
— betulindiacetat 933.
— betulindiformiat 932.
— bilobol 911.
— biloboldiacetat 911.
— cadinol 99.
— carveol 70.
— chavibetol 892.
— chinizarin 1134.
— cuminalkohol 102.
— cyperol 112.
— dextropimarol 556.
— dicyclopentadienbromhydrinacetat 105.
— dicyclopentadienglykol 763.
— dicyclopentadienglykoldiacetat 763.
— elemol 99, 1245.
— embelin 1123.
— ergosterin 568.
— eudesmol 99.
— eugenol 892.
— eugenolallyläther 892.
— eugenoloxyäthyläther 893.
— fencholenalkohol 54.
— galeginpikrat 273.
— ginkgol 518.
— isoeugenol 892.
— lupeol 557.
— machilol 99.
— naphthohydrochinon 933.
— naphthol 559, 560.
— naphtholsulfonsäure 559.
— naphthyläthylalkohol 561.
— oxanthranol 992.
— oxanthranoldiacetat 992.
— peribenzanthranol 681.
— peribenzanthranolmethyläther 681.
— phenanthrenhydrochinon 992.
Dihydro-safroeugenol 892.
— shikoninpentaacetat 1155.
— sphingosinpikrat 277.
— terpineol 52, 53.
— terpineolallophanat 53.
— tetralanthranol 679.
— truxon 1008.
— verbenol 77.
— zibetol 59.
Diisoamyl-acenaphthylenglykol 986.
— oxynaphthalin 949, 950, 955, 956.
Diisobutylacenaphthylenglykol 986.
Diisoeugenol 917, 1132.
Diisoeugenol-äthylenäther 919.
— diäthyläther 919, 1133.
— dimethyläther 918, 1133.
Diisonaphtholsulfid 947.
Diisopropyl-cyclohexenol 95.
— diphensuccindandiol 1007.
— diphenylsulfon 477.
— diphenylsulfoxyd 477.
— naphthol 621.
— naphtholmethyläther 621.
— phenylcarbinol 513.
— resorcin 906.
— resorcindimethyläther 906.
— resorcinmethyläther 906.
Diisopulegyläther 71.
Dijod-anisol 202.
— benzpinakon 1036.
— brenzcatechindimethyläther 789.
— dimethoxydiphenyl 962.
— dimethyldiphenyldisulfid 367.
— dimethyldiphenylsulfon 366.
— dinaphthyldisulfid 613.
— diphenyläther 199.
— diphenyldisulfid 303.
— diphenylsulfon 303.
— kresol 387.
— nitroanisol 239.
— nitrokresol 362.
— nitromethoxydiphenyläther 841.
— nitrooxytoluol 362.
— nitrophenol 238, 239.
— oxycymol 500.
— oxytoluol 387.
— phenol 202.
— phenoljod 204.
— resorcin 821.
— resorcindimethyläther 821.
— tetraacetoxydianthranyl 1149.
— thymol 500.
— veratrol 789.
Dikresol 973, 974.

Di- s. a. Bis-

Dikresoxy-acetylchlorid 381.
— chlorphosphin 331, 354.
— diäthylsulfid 329, 377.
— diäthylsulfon 377.
— dipropylsulfid 377.
— essigsäureäthylester 381.
— isopropylalkohol 377.
— isopropylchlorid 377.
— isopropylphosphat 330, 378.
— malonsäure 381.
— malonsäurediäthylester 381.
Dikresyläther 352, 377.
Dimenthyl-äther 71.
— glutarat 44.
— malonat 44.
— oxalat 44.
— suberat 45.
— succinat 44.
Dimercapto-anisol 1074.
— benzol 799, 829, 854.
— dimethyldiphenyl 974.
— diphenyl 961, 962, 963.
— hydrochinon 1120.
— kresol 1080, 1081, 1082.
— kresol, Dipikrylderivat 1081, 1082.
— kresoltriacetat 1081, 1082.
— kresoltrimethyläther 1082.
— naphthalin 952, 954.
— naphthol 1096.
— phenol 1074.
— resorcin 1121.
— resorcintetraacetat 1121.
— resorcintetramethyläther 1121.
Dimesitylsulfon 484.
Dimethoxy-acetoxyallylbenzol 1093.
— acetoxypropylbenzol 1086.
— äthoxyacetoxyallylbenzol 1124.
— äthoxyacetoxypropenylbenzol 1123.
— äthoxyallylbenzol 1093.
— äthoxybenzhydrol 1129.
— äthylbenzol 885, 886.
— allylbenzol 920, 921, 923.
— anthracen 999, 1000.
— benzhydrol 1098, 1099.
— benzhydrylchlorid 965.
— benzhydrylidenfluoren 1045.
— benzol 779, 813, 839.
— benzophenonchlorid 965.
— benzylalkohol 1082, 1084.
— benzylbromid 859, 867.
— bernsteinsäuredibenzylester 421.
— bernsteinsäuredibornylester 84, 86.
Dimethoxy-bernsteinsäuredimenthylester 48.
— bismethylmercaptobenzol 1121.
— bismethylmercaptodiphenyldisulfid 1074.
— bisoxybenzhydryldiphenyl 1150.
— bisoxymethyldimethoxyphenyltetrahydronaphthalin 1163.
— bistriphenylmethylbenzol 1057.
— butenylbenzol 926.
— cymol 901.
Dimethoxydiacetoxy-anthracen 1133, 1134.
— dinaphthyl 1142.
— diphenyl 1128, 1129.
— methylanthracen 1135.
— phenanthren 1135.
Dimethoxy-dianthranyl 1052.
— dibenzyl 967.
— dibenzylmethan 976.
— dibenzyloxybenzol 1119.
— dibrompropylbenzol 893.
— diisopropylbenzol 906.
— dimethoxyphenyltrimethoxyphenylpropan 1167.
— dimethyldiphenyl 973, 975.
— dimethyldiphenyldisulfid 874.
— dimethyldiphenylsulfon 863, 873.
— dimethyltriphenylmethan 1019.
— dinaphthyl 1027, 1128.
— diphenoxybenzol 1121.
— diphenyl 960, 961, 962.
Dimethoxydiphenyl-äther 816, 843.
— bisjodidchlorid 962.
— chlormethan 965.
— dichlormethan 965.
— dihydroanthracen 1041.
— ditellurid 857.
— methan 964.
— sulfon 853.
— tellurdibromid 801, 857.
— tellurdichlorid 801, 857.
— tellurdijodid 802.
— tellurid 801, 857.
— telluroxyd 801, 857.
Dimethoxy-ditolyldisulfid 874.
— heptadecylbenzol 912.
— hexadecylbenzol 912.
— hexylbenzol 904.
— hydrochalkol 1100.
— hydrochinon 1118, 1121.
— isostilben 988.
— mercaptobenzol 1073.
Dimethoxy-methyläthyldimethoxyphenylhydrinden 1133.
— methylbutenylbenzol 928.
— methyldiphenylmethan 973.
— methyltriphenylmethan 1016.
— naphthalin 952, 953, 956.
— nitromethoxyäthylbenzol 1084.
— nitropropenylbenzol 919.
— nitrovinylbenzol 913.
— oxypropylbenzol 1087.
— pentadecylbenzol 911.
— phenanthren 1001, 1002, 1003.
Dimethoxyphenoxy-acetylchlorid 1067.
— acetylcyanessigsäuremethylester 1067.
— essigsäure 1067.
— propionsäure 1067.
Dimethoxyphenyl-butanol 1088.
— dekalin 934, 935.
— mercaptan 1073.
— naphthylcarbinol 1104.
— trimethoxyphenylnaphthylmethan 1157.
— trimethoxyphenylpropan 1154.
— trimethoxyphenylpropen 1154.
Dimethoxy-pikrinsäure 1080.
— propenylbenzol 918, 919.
— propylallylpropenylbenzol 934.
— propylbenzol 893.
— resorcin 1118.
— stilben 987, 988, 989.
— stilbendibromid 967.
— stilbendichlorid 967.
— styrol 913, 914, 916.
— tetraacetoxyterphenyl 1164.
— tetraphenylbutin 1048.
— tetraphenylmethan 1033.
— tolan 997.
— toluol 859, 862, 866, 877.
— toluylenhydrat 1099.
— trimethylbenzylacetat 1089.
— trimethylbenzylalkohol 1089.
Dimethoxytriphenyl-brommethan 1009.
— carbinol 1107, 1108.
— chlormethan 1009.
— methan 1009, 1010.
— methyl 1022, 1023.
— methylperchlorat 1109.
— methylrhodanid 1109.

Dimethoxy-tritylbromid 1009.
— tritylchlorid 1009.
— tritylperchlorat 1109.
— tritylrhodanid 1109.
— vinyldihydrophenanthren 1005.
— vinylphenanthren 1008.
Dimethyl-acenaphthylenglykol 975.
— acetylenylbicycloheptanol 509.
— acrylsäurechlorphenylester 177.
— acrylsäurephenylester 156.
Dimethyläthyl-cyclohexadienol 102.
— diphenylpropylalkohol 653.
— naphthol 621.
— naphtholmethyläther 621.
— phenol 501, 502, 503.
— phenolacetat 502, 503.
— phenolchloracetat 503.
— phenolmethyläther 502, 503.
Dimethylallyl-guajacol 928.
— phenol 544, 545, 546.
— phenolallyläther 546.
— phenolmethyläther 546.
— phenyläther 147.
— propenylphenol 562.
— propenylphenolmethyläther 562.
— veratrol 928.
Dimethylamino-äthylcarbamidsäurebenzylester 420.
— äthylnaphthyläther 602.
— anthranyldisulfid 674.
Dimethyl-aminpikrat 266.
— anthrapinakon 1049.
— benzhydrol 646, 647.
— benzhydryläthylenglykol 982.
— benzhydrylphenylsulfoniumhydroxyd 683.
— benzpinakon 1038.
— benzyläthylenglykol 903.
— benzylcarbinol 489.
— bicycloheptandiol 758.
— bicycloheptanol 64.
— bicyclooctanol 76.
— bisacetoxyphenylcyclobutan 996.
— bismethoxyphenyläthylen 994.
— bismethoxyphenylcyclobutan 996.
— bisoxycyclohexylmethan 761.
— bisoxymethylcyclobutan 752.
— bisoxyphenylcyclobutan 996.
Dimethyl-brenzcatechin 891.
— butenylphenylcarbinol 550.
— camphandiol 760.
— campholalkohol 57.
— chlorbenzhydrylphenylsulfoniumhydroxyd 684.
— chlorcyclopropylcarbinol 16.
— chlormethylbicycloheptanol 92.
— chroman 544 Z. 11—10 v. u.
— cycloheptanol 32.
— cyclohexandiol 752.
— cyclohexanol 28, 29, 30.
— cyclohexenol 62.
— cyclohexylbenzyläther 411.
— cyclohexylphenol 553.
— cyclopentanol 25.
— cyclopropylcarbinol 15.
— diäthylanisol 512, 513.
— diäthylphenol 512.
— dibenzyläther 465.
— dicyclohexylsulfid 22.
— dihydroanthranol 666.
— dimethylallylphenol 550.
— dinaphthyldisulfid 616.
— diphensuccindandiol 1007.
Dimethyldiphenyl-äther 352, 377.
— äthylenglykol 979, 980.
— butanol 652.
— chromanol 1025.
— diselenid 402.
— disulfid 342, 400.
— disulfon 400.
— disulfoxyd 400.
Dimethyldiphenylenbisthionitrit 974.
Dimethyldiphenyl-hexadiindiol 1015.
— octadiindiol 1020.
— octadiindioldiacetat 1020.
— pentanol 653.
— pentanolacetat 653.
— pentinol 679.
— propanol 650, 651.
— propylalkohol 651.
— selenid 343, 367, 402.
— sulfid 342, 366, 395.
— sulfon 342, 366, 395.
— sulfoxyd 395.
— telluroxyd 344.
Dimethylenoktahydro-anhydrochinon 981.
— anthrahydrochinondiacetat 981.
Dimethyl-fluorenylcarbinol 667.
— hydrochinon 888, 890.
— isopropylcyclohexanol 55.
Dimethyl-isopropylcyclopentanol 54.
— isopropylphenyläthylenglykol 907, 908.
— jodbenzylcarbinol 489.
— menthylxanthogenamid 46.
— methionol 163.
— methoxyphenyläthylenglykol 1089.
— methoxyphenylcarbinol 896.
— methylenbicycloheptanol 104, 1245.
— methylpentadienylphenol 562.
— methylpentadienylphenolmethyläther 562.
— methylpentylphenol 515.
— naphthol 620.
— naphtholmethyläther 620.
— naphthyläthylenglykol 959.
— nitrophenylsulfoniumhydroxyd 304.
— oktahydroanthranol 566.
— oxyäthylbenzol 503.
— oxyisopropyldekahydronaphthalin 99.
— oxyisopropyldekalin 99.
— oxyisopropyloktahydronaphthalin 110, 1245.
— oxymethylbicycloheptanol 760.
— oxymethylbicyclohepten 104.
— oxymethylbicycloheptenol 763.
— oxymethylenbicycloheptan 105.
— oxymethylisopropyldekahydrophenanthren 555.
— oxymethylmethylenbicyclohexan 106.
— oxypentylbenzol 514.
— oxyphenylcyclohexan 553.
— oxyphenyloctadien 565.
— oxyphenylpropan 507.
— phenäthylcarbinol 506.
— phenäthylsulfoniumhydroxyd 453.
— phenol 453, 455, 457, 458, 462, 466.
— phenoxyessigsäure 454, 455, 458, 460, 463, 467.
— phenoxyessigsäureäthylester 460.
Dimethylphenyl- s. a. Xylenyl-.
Dimethylphenyl-acetat 454, 455, 458, 459, 463, 467.
— acetylenylcarbinol 560.
— äthylenglykol 899.

Dimethylphenyl-äthylen-glykoljodhydrin 489.
— äthylenglykolmethyläther 900.
— allophanat 455, 460, 467.
— amylalkohol 513, 514.
— amylalkoholacetat 514.
— benzhydryläther 634.
— benzyläther 459.
— bicycloheptanol 564.
— bicycloheptanolacetat 565.
— bicycloheptanolformiat 565.
— butandiol 905.
— butanol 511.
— carbamat 455, 459, 467.
— carbinol 477.
— decanol 518.
— deceninol 622.
— decenol 555.
— heptanol 515.
— heptenol 553.
— isobutyrat 459.
— mercaptan 468.
— mercaptopropionsäure 461.
— naphthylpropanol 682.
— naphthylsulfon 588, 611.
— nonenol 554.
— pentandiol 907, 908.
— pentanol 513, 514.
— pentenol 550.
— propanol 507.
— propionat 459.
— propylalkohol 507.
— selenessigsäure 456, 462.
— sulfoniumhydroxyd 287.
— tetralylsulfon 540.
— thiohydracrylsäure 461.
— thiohydroxylamin 296.
Dimethyl-phloroglucin 1085.
— propenylphenol 545.
— propenylphenolallyläther 546.
— propenylphenolmethyläther 545.
— propylcyclohexadienol 106.
— propylphenol 507, 508.
— propylphenylcarbinol 511.
— resorcin 889, 891.
— tetrahydroanthrachinon 994.
— tetrahydroanthranol 649.
— tetrahydroanthranolacetat 650.
— thiocarbamidsäurebornylester 87.
— thiocarbamidsäurementhylester 46.
— tolyläthylenglykol 904.
— tolylcarbinol 491, 492, 501.
— trichlormethylcyclohexadienol 101.
Dimethyl-trimethylbenzylcarbinol 514.
— trimethylcyclohexenylnonatetraenol 568.
— triphenylbutanol 702.
— triphenylcarbinol 700, 701.
— triphenylpropanol 701.
— triphenylpropylalkohol 701, 702.
— triphenyltelluroniumhydroxyd 457, 462, 468.
— weinsäuredibenzylester 421.
Dinaphthanthracendihydrochinon 1142.
Dinaphthofluorenol 719.
Dinaphthol 1026, 1028.
Dinaphthol-bistriphenylmethyläther 1027.
— diäthyläther 1028.
— dimethyläther 1027, 1028.
Dinaphthoxy-diäthyläther 579, 600.
— diäthylamin 603.
— diäthylsulfid 579, 600.
— diäthylsulfon 600.
— essigsäure 581.
— essigsäureäthylester 581.
Dinaphthyl-äther 600.
— carbinol 718.
— dihydrochinon 1141, 1142.
— dimethyläther 617.
— diphensuccindandiol 1054.
— diselenid 614.
— malonat 601.
— methoxynaphthylcarbinol 1052.
— oxalat 601.
— oxynaphthylcarbinol 1052.
— oxynaphthylchlormethan 739.
— pyrophosphat 581.
— selendioxyd 614; s. a. 590.
— selenid 590, 614.
— selenon 590, 614.
— selenoxyd 590, 614.
— selenselenid 615.
— sulfid 588, 611.
— sulfoxyd 588.
— tetrasulfid 612.
Dinitro-acetoxynaphthalin 587.
— acetoxystilben 659.
— acetoxytoluol 341.
— äthoxyanisol 795.
— äthoxynaphthalin 587, 610.
— äthoxyphenanthren 674.
— äthoxytoluol 341.
— amylphenol 506.
— anisol 239, 241, 245, 246.
— benzylalkohol 426.
Dinitro-bisdimethoxyphenylmercaptodiphenyldisulfid 1073.
— bismethylmercaptodiphenyldisulfid 831.
— bistolylmercaptodiphenyldisulfid 801.
Dinitrobrenzcatechin 793.
Dinitrobrenzcatechin-acetat 794.
— diacetat 794.
— dimethyläther 793, 794.
— methyläther 793, 794.
Dinitrobrenzcatechinmethyläther-acetat 793, 794.
— äthyläther 795.
— butyläther 795.
— isopropyläther 795.
— phenyläther 794.
— propyläther 795.
Dinitro-butyloxyanisol 795.
— butylphenol 489.
— carboxymethylmercaptodiphenylsulfid 830.
— diacetoxydimethyldiphenylsulfon 863.
— diacetoxynaphthalin 951.
— diacetoxyphenanthren 1004.
— diäthoxybenzol 824.
— diäthoxydiphenyl 963.
— dibenzyldisulfid 442.
— dibenzylsulfid 441.
— dibenzylsulfon 441.
— dihydrobilobol 911.
— dihydronaphthol 560.
Dinitrodimethoxy-benzerythren 1033.
— diphenyldisulfid 828, 829.
— diphenylsulfid 828.
— diphenylsulfon 828, 829.
— heptadecylbenzol 912.
— quaterphenyl 1033.
— stilben 986, 987.
— styrol 914.
— toluol 859, 870, 871, 872.
Dinitrodimethyldiphenyläther 388, 392.
— diselenid 403.
— disulfid 343, 401.
— sulfid 343, 401.
— sulfon 401.
Dinitrodinaphthyldisulfid 589.
Dinitrodioxy-dibenzyl 970.
— dimethoxytriphenylmethan 1137.
— dimethyldiphenyl 974.
— dimethyldiphenylsulfon 863.
— dimethyltriphenylmethan 1019.
— diphenylsulfon 858.
— toluol 871.

Dinitro-dioxytriphenylmethan 1010.
— diphenoxydiphenyl 963.
Dinitrodiphenyl-äther 222, 242, 245.
— äthylalkohol 640.
— diselenid 321.
— disulfid 307, 312.
— sulfid 305, 311, 315.
— sulfon 309, 311.
— tetrasulfid 308.
— trisulfid 308.
Dinitrodirhodandiphenyl 963.
Dinitroguajacol 793, 794.
Dinitroguajacol- s. a. Dinitrobrenzcatechinmethyläther-.
Dinitroguajacol-acetat 793, 794.
— phenyläther 794.
Dinitro-homobrenzcatechin 871.
— homoveratrol 870, 871, 872.
— hydrobenzoin 970.
— hydrochinon 850.
— hydrochinonacetat 851.
— hydrochinondiacetat 851.
— hydrochinonmethyläther 851.
— hydrochinonmethylätheracetat 851.
— isokreosol 871, 872.
— isokreosolacetat 871, 872.
— isopropyloxyanisol 795.
— kreosol 870, 871, 872.
— kreosolacetat 871, 872.
— kresol 341, 362, 363, 391.
Dinitromethoxy-acetoxytoluol 871, 872.
— diphenyl 627.
— diphenyläther 794.
— hydrinden 532.
— methylbutylbenzol 508.
— stilben 657, 659.
— tetralin 540.
— toluol 341, 362, 363, 391, 392.
Dinitromethyl-butylanisol 508.
— diphenyläther 341.
— diphenylcarbinol 640.
— diphenylsulfid 367.
— diphenylsulfon 367.
— phenylacetat 341.
Dinitro-naphthol 586, 610.
— naphtholäthyläther 587, 610.
— naphtholphenyläther 587.
— naphthylacetat 587.
— naphthylmercaptan 589.
Dinitrooxy-acetoxydibenzyl 970.
— allobetulon 942.
— amylbenzol 506.
— diacetoxyphenanthren 1103.
— dibenzyl 638.
— diphenyl 627.
— diphenyläthan 640.
— hydrinden 532.
— methoxystilben 987.
— methoxytoluol 870, 871, 872.
— naphthalin 586, 610.
— stilben 657, 658.
— tetrahydronaphthalin 536, 539.
— tetralin 536, 539.
— toluol 341, 362, 363, 391.
Dinitro-phenetol 242, 245.
— phenol 239, 244, 245, 246.
— phenoxyessigsäure 244.
— phenoxyessigsäuremethylester 244.
— phenoxynaphthalin 587.
— phenoxytoluol 341.
Dinitrophenyl-benzyläther 412.
— dithioresorcinessigsäure 830.
Dinitrophenylenbissulfonessigsäure 832.
Dinitrophenyl-isothioharnstoff 316.
— mercaptan 315.
— naphthylsulfon 611.
— nitrobenzyläther 425.
— rhodanid 316.
— schwefelchlorid 316.
— selencyanid 322.
— selenessigsäure 322.
— selenocyanat 322.
— selenoglykolsäure 322.
Dinitrophloroglucin-trimethyläther 1079.
— triphenyläther 1079.
— trisdinitrophenyläther 1080.
Dinitro-propyloxyanisol 795.
— pyrogallol 1070.
— pyrogallolacetat 1071.
— pyrogalloldimethyläther 1070.
— pyrogalloldimethylätheracetat 1071.
— pyrogalloltrimethyläther 1070.
— resorcin 823, 824.
— resorcindiäthyläther 824.
— resorcindimethyläther 823, 824.
— resorcindiphenyläther 824.
— rhodanbenzol 316.
Dinitroso-mercaptodimethyldiphenyl 974.
— nitroacetoxybenzylacetat 882.
Dinitro-tetrahydrolaccoldimethyläther 912.
— tetrahydronaphthol 536, 539.
— tetralol 536, 539.
— tetralolmethyläther 540.
— tetralylacetat 540.
— tetramethoxydiphenylsulfid 1074.
— tetramethyldiphenyldisulfid 468.
— tetramminkobaltpikrat 265.
— tetraoxydiphenyl 1129.
— tetraoxytriphenylmethan 1137.
— thioanisol 315.
— thionaphthol 589.
— thiophenol 315.
— veratrol 793, 794.
Dioxo-äthylenhexahydroanthracen 1005.
— äthylenhexahydronaphthalin 959.
— dimethylenoktahydroanthracen 1006.
— dimethylhexahydroanthracen 994.
— hexahydroanthracen 992.
— hexahydronaphthalin 933.
— methylenhexahydroanthracen 1005.
— methylenoktahydroanthracen 994.
— methylhexahydroanthracen 993.
— trimethylhexahydroanthracen 995.
Dioxy-acetoxymethylnaphthalin 1097.
— äthoxybenzol 1066.
— äthylbenzol 885, 886, 887.
— äthylcyclohexan 751.
— äthyldibenzyl 978.
— äthyldiphenylmethan 977.
Dioxyäthylendihydro-anthracen 1005.
— anthracendiacetat 1005.
— naphthalin 959.
— naphthalindiacetat 959.
Dioxy-allylbenzol 920, 921.
— amylbenzol 902, 903.
— anisol 1071.
— anthracen 998, 999, 1000.
— anthrahydrochinon 1134.
— anthranol 1101, 1102.
— benzhydrol 1098.
— benzol 764, 802, 832.
— benzylalkohol 1083.

Dioxybisbromphenyldihydro-anthracen 1041.
Dioxybischlorphenyl-bisbromphenyläthan 1035.
— dihydroanthracen 1041.
— ditolyläthan 1038.
Dioxybisdimethylphenyl-dihydroanthracen 1044.
— diphensuccindan 1049.
Dioxy-bisdiphenylenäthan 1045.
— bisdiphenylyldihydroanthracen 1056.
— bismethoxyphenyldihydroanthracen 1144.
— bisnitrophenylmercaptonaphthalin 1125.
— bisoktahydroanthranyl 1022.
— bisoxybenzhydryldiphenyl 1150.
— bistrichlorphenoxybenzol 1119.
— butylbenzol 898, 899, 900.
— camphan 760.
— carotol 114.
— cumol 896.
— cyclohexylbenzol 929.
— cyclopentylbenzol 928.
— cyclopropyläthan 743.
— cymol 900, 901.
— decylbenzol 910.
— dekacyclen 1056.
— dekahydronaphthalin 759.
— dekahydrophenanthren 931.
— dekalin 759.
— diacetoxynaphthalin 1127.
— diäthylacenaphthen 981.
— diäthylbenzol 901.
— diäthyldiphenyl 891.
— diäthylhydrindenohydrinden 1007.
— dianthranyl 1051, 1052.
— dianthranyl, Bisbenzolazoderivat 1051.
— dibenzhydryldiphenyl 1055.
— dibenzyl 966, 967.
— dibenzylacenaphthen 1036.
— dibenzyläther 879.
— dibenzyldiphensuccindan 1049.
— dibenzylmethan 975.
— dibenzyloxybenzol 1119.
— dibutylbenzol 909.
— dicycloheptyl 761.
— dicyclohexyl 760.
— dicyclohexyldinaphthyl 1039.
— dicyclooctyl 762.
— dicyclopentyl 759
— difluorenyl 1045.
Dioxydihexylbenzol 910.
Dioxydihydro-anthracen 992.
— atractylol 1059.
— eudesmol 1059.
— machilol 1059.
— naphthalin 933.
— naphthochinon 1126.
— phenanthren 992.
— phenanthrendiacetat 992.
— pyranthren 1053.
Dioxy-diisoamylacenaphthen 986.
— diisobutylacenaphthen 986.
— diisopropylbenzol 906.
— diisopropylhydrindenohydrinden 1007.
— dimercaptobenzol 1120, 1121.
Dioxydimethoxy-allylbenzol 1124.
— benzol 1118, 1121.
— dibenzyl 1129.
— dimethyldiphenyl 1130, 1131.
— dinaphthyl 1142.
— dipentadecyldiphenyl 1131.
— diphenyl 1128.
— diphenylditellurid 1075.
— dipropyldiphenyl 1131.
— phenanthren 1134.
— stilben 1131—1132.
— terphenyl 1137.
Dioxydimethyl-acenaphthen 975.
— benzol 888, 889, 890, 891.
— bisnitrophenyldihydroanthracen 1043.
— diäthyldiphenyl 984.
— dibenzyl 979.
— dihydroanthracen 994.
— diisopropyldiphenyl 985.
— diisopropyltriphenylmethan 1021.
— diphenyl 973, 974.
— diphenyläther 375, 866.
— diphenylhexadiin 1015.
— diphenylmethan 978.
— diphenyloctadiin 1020.
— diphenylselenid 863, 874.
— diphenylsulfon 862, 863, 874.
— diphenyltellurdichlorid 864, 875.
— diphenyltellurid 864.
— dipropyldiphenyl 985.
— dipropyldiphenyldiacetat 985.
Dioxydimethylen-oktahydroanthracen 981.
— tetrahydroanthracen 1006.
— tetrahydroanthracendiacetat 1006.
Dioxydimethylhexahydrodiphenyl-methan 931.
— methandiacetat 931.
— methanmethyläther 931.
Dioxydimethyl-hydrindenohydrinden 1007.
— isopropyldekahydronaphthalin 761.
— isopropyldekalin 761.
— propyldiphenylmethan 984.
— terphenyl 1017.
— tetrahydrodianthranyl 1049.
— tetraphenylmethan 1037.
— triphenylcarbinol 1111.
— triphenylmethan 1019.
Dioxydinaphthyl 1026, 1028.
Dioxydinaphthyl-diphensuccindan 1054.
— disulfid 946, 950, 951.
— methan 1028.
— selenid 948.
— sulfid 946.
Dioxy-dioxyphenoxynaphthalin 1094, 1156.
— dioxyphenylnaphthalin 1136.
— diphenoxybenzol 1121.
Dioxydiphenyl 960, 961, 962.
Dioxydiphenyl-äthan 967, 972.
— äthylen 988.
— benzylbutan 1021.
— benzylpropan 1020.
— bisbromphenyläthan 1035.
— bischlorphenyläthan 1035.
— bisjodphenyläthan 1036.
— butin 1005.
— dibenzylbenzol 1052.
— dihydroanthracen 1040.
— dihydroanthracendiacetat 1040.
— dihydroanthracendimethyläther 1041.
— dihydroanthracenmethyläther 1041.
— dihydronaphthalin 1029.
— dihydrophenanthren 1041.
— dinaphthyläthan 1053.
— disulfid 827.
— ditolyläthan 1038.
— divinyldisulfid 916.
— hexadien 1006.
— hexan 983,984.
— hexin 1006.
— methan 964, 965.
— naphthyläthan 1032.
— nonan 986.
— octan 985.
— penten 995.
— selenid 858.
— sulfid 1073.

Di- s. a. Bis-

Dioxy-diphenylsulfon 827, 853, 858, 1072, 1080.
— -dipropylacenaphthen 985.
— dipropylbenzol 906.
— dipropylhydrindenohydrinden 1007.
— ditetralyl 1007.
— ditolyl 973, 974.
— ditolylacenaphthen 1036.
— ditolyldihydroanthracen 1043.
— ditolyldiphensuccindan 1049.
— dodecylbenzol 910.
— durol 902.
— geranylbenzol 934.
— heptadecylbenzol 912.
— heptylbenzol 906.
— hexadecylbenzol 912.
Dioxyhexahydro-anthracen 959.
— benzylbenzol 930.
— dibenzyl 930.
— diphenyl 929.
— diphenylmethan 930.
— perylen 1018.
— perylendiacetat 1018.
Dioxy-hexamethoxydiphenanthryl 1171.
— hexamethyldicyclohexenyl 910.
— hexamethyldiphenylsulfid 897.
— hexaphenylhexan 1055.
— hexylbenzol 904, 905.
— hydrinden 924, 925.
— hydrobenzoin 1129.
— isoamylbenzol 903.
— isobutylbenzol 899.
— isobutylnaphthalin 959.
— isobutyltoluol 904.
— isohexylbenzol 905.
— isopropylbenzol 896.
— mesitylen 898.
Dioxymethoxy-benzol 1065, 1071, 1078.
— bisoxymethyloxymethoxyphenyltetrahydronaphthalin 1168.
— mesitylen 1088.
— naphthalin 1094.
— phenanthren 1103.
— toluol 1081.
Dioxymethyl-äthyldiphenylmethan 980.
— äthyltetraphenyldiäthyläther 980.
— anthracen 1005.
— butylbenzol 903.
— dibenzyl 976.
— dihydroanthracen 993.
Dioxymethyl-dihydronaphthochinon 1127.
— diphenylbutan 982.
— diphenyldihydroanthracen 1042.
— diphenylmethan 971, 972.
— diphenylsulfon 873, 1073.
— diphenylsulfondisulfonsäure 873.
Dioxymethylen-dihydroanthracen 1005.
— dihydronaphthalin 958.
— oktahydroinden 763.
— tetrahydroanthracen 994.
Dioxymethyl-hexahydrodiphenylmethan 930.
— hexylbenzol 906.
— isopropylbenzol 900, 901.
— naphthalin 957,958.
— oktahydroanthracen 934.
— phenylpropan 899, 900.
— propylbenzol 900.
— tetrahydronaphthalin 928.
— tetralin 928.
— tetraphenylmethan 1036.
— triphenylmethan 1017.
— triphenylpropan 1020.
Dioxy-naphthalin 944, 948, 950, 952, 953, 954, 955, 956.
— naphthalinarsensäure 954.
— naphthalintetrahydrid 927, 928.
— naphthoxynaphthalin 1094, 1114.
— naphthylthioschwefelsäure 1095.
— nitrovinylbenzol 914.
— nonylbenzol 909.
— octylbenzol 908.
— oktahydroanthracen 933.
— oktahydrodianthranyl 1038.
— oktahydrodinaphthyl 1007.
— oxymethyltriphenylmethan 1110.
— oxynaphthylnaphthalin 1114.
— pentadecenylbenzol 931.
— pentadecylbenzol 911.
— pentylbenzol 902.
— perylen 1029, 1030.
— perylen, Phosphorsäureester 1030.
— phenanthren 1000, 1001, 1002.
— phenoxyessigsäure 1066.
— phenoxyessigsäuremethylester 1067.
Dioxyphenyl-äthan 887.
— äthylen 916.
— benzylhydrinden 1025.
Dioxyphenyl-benzylnaphthylpropan 1032.
— benzylpentan 983.
— ditolyläthan 1021.
Dioxyphenylenbisthioglykolsäure 1121.
Dioxyphenyl-heptadecadien 936, 937.
— heptadecan 912.
— hexadecan 912.
— hexan 904.
— hydrindylsulfon 1073.
— pentadecadien 935.
— pentadecan 911.
— pentadecen 931.
— propan 895, 896.
— sulfonhydrinden 1073.
— sulfonstyrol 1092.
— tetradecan 911.
— tolylsulfon 1073.
Dioxypropiophenon 155.
Dioxypropyl-benzol 892, 893, 895.
— dinitrophenyläther 244.
— diphenylmethan 980.
— hexahydrodiphenylmethan 931.
— hexahydrodiphenylmethandiacetat 931.
— toluol 900.
Dioxy-pseudocumol 897.
— pyranthren 1054.
— stilben 987, 988.
— styrol 913, 916.
— tetraacetoxyterphenyl 1164.
— tetradecylbenzol 911.
Dioxytetrahydro-acenaphthen 933.
— acenaphthendiacetat 933.
— anthracen 975.
— dianthranyl 1049.
— naphthalin 926, 927.
Dioxy-tetrakisbromphenyläthan 1036.
— tetrakischlorphenyläthan 1035.
— tetrakisdichlorphenyläthan 1035.
— tetralin 926, 927, 928.
— tetralinborsäure 927.
Dioxytetramethyl-benzol 902.
— diphenyl 981.
— diphenylmethan 982, 983.
— diphenylsulfid 889.
— hexahydrodiphenylmethan 931.
— stilben 995.
— tetrahydrodianthranyl 1050.
Dioxytetraphenyl-äthan 1034.
— butan 1037, 1038.
— buten 1042.

Dioxytetraphenyl-butin 1047.
— decan 1040.
— diäthyläther 972.
— methan 1033, 1034.
— nonan 1039.
— octan 1039.
— propan 1037.
— xylol 1052.
Dioxy-tetratolyläthan 1039.
— tetratolylbutin 1049.
— toluol 858, 859, 861, 865, 875, 877, 881, 882.
— tridecylbenzol 910.
— trimercaptobenzol 1152.
— trimethyläthyldiphenylmethan 984.
— trimehylbenzol 897, 898.
— trimethyldihydroanthracen 995.
— trioxyphenylnaphthalin 1156.
— triphenyläthan 1016.
— triphenylbutan 1020.
— triphenylmethan 1010, 1011, 1013.
— triphenylpentan 1021.
— triphenylpropan 1018, 1019.
— tristolylmercaptotoluol 1152.
— undecylbenzol 910.
— verbindungen 742.
— vinylbenzol 913, 916.
— xylol 888, 889, 890, 891.
Dipentenylkresol 566.
Diphenäthyl-äther 445, 446, 450.
— äthylenglykol 983.
— äthylenglykoldiacetat 983.
— carbinol 650, 1245.
— carbonat 452.
Diphenetol 960, 962.
Diphenetyl- s. a. Bisäthoxyphenyl-.
Diphenetylditellurid 857.
Diphenol 960, 961, 962.
Diphenoldiacetat 960, 962.
Diphenoxy-acetylchlorid 161.
— butan 151.
— buten 151.
— chlorphosphin 165.
— diacetoxybenzol 1121.
Diphenoxydiäthyl-äther 150.
— carbonat 150.
— disulfid 150.
— essigsäure 159.
— essigsäureamid 159.
— essigsäurechlorid 159.
— sulfid 150.
— sulfon 150.
Diphenoxy-dibutylamin 163.
— dibutyramid 159.
— dichlormonosilan 168.
Diphenoxy-dimethyldiisobutyldisulfid 151.
— dioxotetrahydrotetrazdiphosphinium 167.
— diphenyläther 843.
— diphenylditellurid 857.
— diphenyltellurdichlorid 857.
— dipropylsulfid 151.
— dithiotetrazdiphosphinium 168.
— essigsäure 161.
— heptan 151.
— hexan 151.
— hydrochinon 1121.
— hydrochinondiacetat 1121.
— isopropylalkohol 152.
— isopropylchlorid 151.
— ketendiäthylacetal 152.
— malonsäure 161.
— malonsäurediäthylester 161.
— malonsäuredimethylester 161.
— methylbutan 151.
— pentan 151.
— pentancarbonsäure 159.
— pentandicarbonsäure 160.
— phosphoroxychlorid 166.
— propan 151.
— siliciumdichlorid 168.
— tetraphenyläthan 1034.
— xylol 891; s. a. 890.
Diphenyl-äthandiol 967; s. a. 972.
— äthanol 637, 639, 640.
— äther 148.
— äthoxyphenyläthylen 705.
— äthoxyphenyltelluroniumhydroxyd 802, 857.
— äthylalkohol 637, 639, 640.
— äthylenglykol 967, 972.
— äthylenglykoldiacetat 972.
— allylacetat 663, 664.
— allylalkohol 662, 663.
— amylalkohol 651.
— anisyltelluroniumhydroxyd 832.
— benzhydrol 725.
Diphenylbenzhydryl-äthylenglykol 1037.
— carbinol 726.
— phenylcarbinol 738.
— phenylcarbinolmethyläther 738.
Diphenylbenzpinakon 1054.
Diphenylbenzyl-äthylenglykol 1018.
— carbinol 696.
— dihydroanthranol 739.
— mercaptomethan 636.
— oxynaphthylcarbinol 1031, 1032.
Diphenylbenzyl-oxynaphthylchlormethan 722.
— oxynaphthylmethan 722.
— oxynaphthylmethyl 724.
— propandiol 1020.
— propanol 701.
Diphenylbis-benzylphenyläthylenglykol 1055.
— bromphenyläthylenglykol 1035.
— chlorphenyläthylenglykol 1035.
— diäthoxyäthylphenyläthylen 1146.
— dioxyphenyläthan 1143.
— dioxyphenyläthylen 1144.
— diphenylyläthylenglykol 1054.
— jodphenyläthylenglykol 1036.
Diphenylbismethoxyphenyl-äthylalkohol 1115.
— äthylen 1040.
— äthylenglykol 1143.
— allen 1045.
— allyl 1044.
— allylalkohol 1116.
— allylperchlorat 1116.
— butadien 1048.
— dinaphthyläthan 1057.
— penten 1043.
— propan 1036.
Diphenylbis-norcholylcarbinol 702.
— oxybenzhydrylcyclobutan 1056.
— oxydiäthoxybenzhydrylcyclobutan 1167.
— oxydimethoxybenzhydrylcyclobutan 1167.
— oxydimethylbenzhydrylcyclobutan 1056.
— oxyphenylpropan 1036.
Diphenyl-bromnaphthylcarbinol 721.
— bromoxynaphthylcarbinol 1031.
— bromphenylcarbinol 694.
— butandiol 978, 979, 980.
— butanol 647, 648.
— butenol 666.
— butindiol 1005.
— butylalkohol 647, 648.
— butyloxyphenyläthylen 705.
— carbinol 631.
— carbonat 156.
— chloroxynaphthylcarbinol 1031.
— chlorphenylcarbinol 694.
— chromanol 1025.
— cyclohexanol 668.
— diamyläther 504.

Diphenyl-dibenzyläthylalkohol 728.
— dibenzyläthylenglykol 1037.
— dibenzylhydrochinon 1052.
— dibenzylpropylalkohol 728.
— dibutyläther 486.
— dibutylsulfid 486.
— dihydroanthranol 729, 730.
— dimethoxybenzhydrylcarbinol 1115.
— dimethoxyphenylnaphthylmethan 1050.
— dimethoxyphenylpropylalkohol 1110.
— dinaphthyläthylenglykol 1053.
— dinaphthylpinakol 1053.
— diphenylbromnaphthylmethylnaphthylmethyl, Peroxyd 742.
— diphenyldisulfon 628.
— diphenylylcarbinol 725.
— dipropyläther 471.
— diselenid 319.
— diselenidtetrabromid 319.
— disulfid 294.
— disulfon 295.
— disulfoxyd 295.
— ditolyläthandiol 1038.
— ditolyläthylenglykol 1038.
Diphenylen-bismethylsulfid 961, 962, 963.
— bisthioglykolsäure 961.
— bisthionitrit 963.
— carbinol 655.
— dimercaptan 961, 962, 963.
— pyrophosphat 785.
Diphenyl-fluorenyläthylalkohol 732.
— fluorenylcarbinol 730.
— hexadecanol 654.
— hexadiendiol 1006, 1007.
— hexandiol 983, 984.
— hexanol 652.
— hexindiol 1006.
— hexylalkohol 652.
— isoamylalkohol 651.
— isobutylacetat 648.
— isobutylalkohol 648.
— isochromanhydrat 1019.
— isochromanhydratdiacetat 1019.
— isopropylalkohol 644, 646.
— mesityltelluroniumhydroxyd 484.
— methionat 163.
Diphenylmethoxynaphthylcarbinol 1030, 1032.
— chlormethan 722.
— methan 722.
— methyl 724.
Diphenylmethoxyphenyläthylalkohol 1016.
— äthylen 705.
— äthylenglykol 1110.
— dimethoxyphenylallen 1117.
— dimethoxyphenylallyl 1116.
— dimethoxyphenylallylalkohol 1145.
— dimethoxyphenylallylperchlorat 1145.
— telluroniumhydroxyd 801, 832, 856.
Diphenyl-methyldiphenylylcarbinol 727.
— methylmercaptonaphthylmethan 722.
— naphthol 719.
— naphtholacetat 719.
Diphenylnaphthyl-acetylenylcarbinol 729.
— äthylenglykol 1032.
— carbinol 721, 722.
— carbinolacetat 721.
— carbinoläthyläther 721, 723.
— carbinolmethyläther 721.
— mercaptomethan 636.
— methoxyphosphordichlorid 721, 723.
— propanol 723.
— propinol 729.
— telluroniumhydroxyd 591.
Diphenyl-nitrophenylcarbinol 694.
— nonandiol 986.
— norcholylcarbinol 702.
— octadecanol 654.
— octandiol 985.
— octinol 680.
— oxalat 156.
— oxybenzhydrylfluoren 741.
— oxydimethylstyrylcarbinol 1025.
— oxymethylphenylbutenol 1025.
— oxynaphthylcarbinol 1030, 1031.
— oxynaphthylchlormethan 722.
— oxynaphthylmethan 722.
— oxynaphthylmethyl 724.
— oxyphenyldiphenylylmethan 737.
— oxystyrylcarbinol 1024.
— pentandiol 982.
— pentanol 650, 651, 652, 1245.
— pentendiol 995.
— phenäthyläthylenglykol 1020.
Diphenyl-phenäthylcarbinol 699, 700.
— phenol 682.
Diphenylphenylacetylenylcarbinol 712.
— carbinolacetat 713.
— carbinoläthyläther 713.
— carbinolbutyrat 714.
— carbinolmethyläther 713.
— carbinolpropionat 714.
— carbinolpropyläther 713.
Diphenyl-phenyläthinylcarbinol 712.
— phenylmercaptomethan 635.
— phosphat 165.
— propandiol 976, 977.
— propanol 643, 644, 646.
— propenol 662; s. a. 663.
— propylalkohol 643, 644, 646.
— propylenglykol 976, 977.
— propyloxyphenyläthylen 705.
— pyrophosphat 165.
— selendibromid 318.
— selendichlorid 318.
— selenid 318.
— selenoxyd 318.
— selenoxynitrat 318.
— stearylalkohol 654.
— styrylcarbinol 707.
— styrylcarbinolmethyläther 707.
— sulfid 289.
— sulfit 163.
— sulfon 290.
— sulfoxyd 290.
— tellurdibromid 322.
— tellurid 322.
— telluroxyd 322.
— tetramethylenglykol 978.
— tetrasulfid 295.
— thiocarbonat 157.
Diphenyltolyl-acetylenylcarbinol 719.
— carbinol 697.
— carbinoläthyläther 697.
— methoxyphosphordichlorid 698.
— propanol 701.
— propinol 718, 719.
— propylalkohol 701.
— telluroniumhydroxyd 344, 368, 403.
— thiophosphat 382.
— tolylmercaptomethan 698.
Diphenyl-trimethoxyphenyläthan 1109, 1110.
— trimethoxyphenylpropan 1111.
— triphenylcarbinol 737.
— trisulfid 295.

Di- s. a. Bis-

Diphenyl-trithiocarbonat 293.
— tritylcarbinol 737.
— undecenol 668.
— vinylacetat 660.
— vinylalkohol 659.
— xylenyltelluroniumhydroxyd 457, 462, 468.
Diphenylyl-acetat 623.
— carbinol 636.
— chloracetat 623.
— mercaptan 628.
— oxyfumarsäure 623.
— propionat 623.
Dipikryl-disulfid 317.
— sulfid 316.
— sulfon 317.
Dipropyl-acenaphthylenglykol 985.
— aminpikrat 270.
— benzylcarbinol 515.
— cyclopentanol 55, 56.
— cyclopropylcarbinol 55.
— diphensuccindandiol 1007.
— phenol 511.
— phenylacetylenylcarbinol 564.
— phenyläthylenglykol 908.
— phenylcarbinol 513.
— resorcin 906.
Dipyrogallol 1161.
Dipyrogallolborsäure 1064.
Dipyrogallylhydrochinonoktaacetat 1169.
Diresorcin 1127, 1129.
Diresorcin-dimethyläther 1128.
— tetramethyläther 1129.
Diresorcylhydrochinon 1165.
Dirhodan-benzol 854.
— dibenzyl 970.
— methoxyphenylpropan 1087.
— naphthol 1096.
— phenyläthan 888.
— stilben 989.
— styrol 916.
Disinomenol 1170.
Disinomenol-dimethyläther 1171.
— tetraacetat 1171.
— tetraäthyläther 1171.
— tetramethyläther 1171.
Distyryl-äthylenglykol 1006.
— sulfid 522.
Disulfhydryl- s. a. Dimercapto-.
Disulfhydryldimethyldiphenyl 974.
Ditetrahydrodianthranol 1038.
Ditetralyl-carbonat 538.
— disulfid 541.
— oxalat 538.
— sulfon 540.
Dithioäthylenglykol-bisnitrophenyläther 305, 311.
— diphenyläther 291.
— ditolyläther 396.
Dithio-ameisensäurebenzylester, trimerer 433.
— brenzcatechin 799.
— carbamidsäurecinnamylester 528.
— carbamidsäurephenylbenzylester 636.
— carbazinsäurebenzylester 435.
— carbazinsäurenitrobenzylester 439.
— glycerindibenzyläther 431.
— glycerindibenzylätheracetat 431.
— hydrochinon 854.
— hydrochinondiessigsäure 855.
— hydrochinonessigsäure 854.
Dithiokohlensäure-äthylestermethylcyclohexylester 24.
— äthylesteroxymethylphenylester 881.
— äthylestertriphenylmethylester 695.
— benzylester 420.
— bisnitrophenylester 312.
— bornylester 87.
— cyclohexylester 11.
— dibenzylestercyanimid 435.
— menthylester 46.
— methylesterbenzhydrylester 634.
Dithio-resorcin 829.
— resorcindimethyläther 829.
— resorcindipropionsäure 830.
— trimethylenglykolbisnitrophenyläther 305.
Dithymol 985.
Dithymoxy-äthan 498.
— methan 498.
— propan 498.
Dithymylcarbonat 499.
Ditolyl-acenaphthylenglykol 1036.
— äther 352, 377.
— carbinol 646, 647.
— carbonat 330, 353, 380.
— diselenid 402.
— disulfid 342, 400.
— disulfon 400.
— disulfoxyd 400.
— diphensuccindandiol 1049.
Ditolylendimercaptan 974.
Ditolyl-fumarat 330, 353.
— hydrochinon 1017.
— hydrochinondiacetat 1018.
Ditolylmercapto-acetylen s. Bistolylmercaptoacetylen.
— acetylendibromid 397.
Ditolyl-naphthylcarbinolmethyläther 723.
— oxalat 330, 353, 379.
— oxydioxotetrahydrotetrazdiphosphinium 382.
— pyrophosphat 331, 354.
— selenid 343, 367, 402.
— seleniddichlorid 402.
— succinat 379.
— sulfat 354.
— sulfid 342, 366, 395.
— sulfon 342, 366, 395.
— sulfoxyd 395.
— telluriddibromid 344.
— telluroxyd 344.
— trithiocarbonat 398.
— tritylphosphit 693.
— vinylalkohol 666.
Ditrityl- s. a. Bistriphenylmethyl-.
Ditrityl-äther 691.
— carbonat 692.
— chromat 693.
— disulfid 696.
— glycerin 692.
— naphthol 742.
— peroxyd 693.
— resorcindimethyläther 1057.
Divarin 893.
Divarindimethyläther 893.
Diveratrol 1128.
Divinyloxybenzol 780.
Dixylenol 981.
Dixylenyläther 463.
Dixylenylsulfon 461.
Dixylyläther 465.
Dodecyl-anisol 517.
— phenol 517.
— phloroglucintrimethyläther 1090.
— resorcin 910.
Dodekahydrobenzhydrol 97.
Duotal 784.
Durenol 503.
Durohydrochinon 902.
Durohydrochinondiacetat 902.

E.

Echinopanacol 114.
Eisen-brenzcatechinat 774.
— pyrogallolat 1065.
Elaidinsäurephenylester 156.
Elemicin 1093.
Elemol 108.
Endomethylen- s. bei Methylen-.

Enneamethoxytriphenylmethan 1171.
Enneamethylcyclohexantriol 1059.
Enneaoxyverbindungen 1171.
Enolcamphenilanaldehydäther 105.
Enolcampheräthyläther 104.
Epiborneol 91.
Epibornylacetat 92.
Ergostadientriol 1094.
Ergostendiol 932.
Ergostenol 557.
Ergosterin 622.
Erucasäurephenylester 156.
Esdragol 528, 529.
Essigsäure-benzylester 415.
— bornylester 83, 85, 86, 87.
— cyclohexylester s. Cyclohexylacetat.
— isobornylester 90, 91.
— menthylester 42, 50.
— naphthylester 580, 600.
— phenylester 153.
— thymylester 499.
— tolylester 330, 352, 378.
— trinitrophenylester 282.
Eucalyptus Globulus, Sesquiterpenalkohol aus — 114.
Eudalinstyphnat 825.
Eudesmol 110, 1245.
Eugenol 920, 921.
Eugenol-acetat 923.
— äthyläther 923.
— diäthylaminoäthyläther 924.
— essigsäure 924.
— glykol 1123.
— glykolsäure 924.
— methyläther 923.
— schwefelsäure 924.
Eugenyloxy-acetaldehyd 924.
— acetaldehyddiäthylacetal 924.
— acetaldehydsemicarbazon 924.
Euresol 817.

F.

Fenchocamphorol 64.
Fenchol 77, 79.
Fencholalkohol 54.
Fenchyl-acetat 78, 79.
— alkohol 77.
— butyrat 77, 78, 79.
— capronat 78.
— caprylat 78.
— formiat 78, 79.
— isobutyrat 77.
— laurat 79.
— myristat 79.
— önanthat 78.
Fenchyl-pelargonat 78.
— pikrat 281.
— pikryläther 281.
— propionat 78, 79.
— valerianat 78.
Flavol 999.
Flavopikrat 265.
Flavopurpurinanthranol 1133.
Fluoranisol 169.
Fluoranthen, Verb. mit Pikrinsäure 262.
Fluor-benzylalkohol 422.
— bromphenol 186.
— dinitroanisol 246.
— dinitrophenol 246, 247.
Fluoren, Verb. mit Pikrinsäure 261.
Fluorenalkohol 655.
Fluorenol 655.
Fluorenonpinakon 1045.
Fluorenyl-acetat 655.
— äthylalkohol 665.
— carbinol 661.
Fluor-nitroanisol 225, 226.
— nitromethoxydiphenyl 626.
— nitrophenol 225, 226.
— phenetol 169, 170.
— phenol 169, 170.
— trinitrophenol 283.
Formaldehyd-äthylphenäthylacetal 450.
— benzylphenäthylacetal 450.
— bisbenzylmercaptal 432.
— bisnitrophenylmercaptal 306.
— dibenzylacetal 414.
— dicyclohexylacetal 10.
— diphenylacetal 152.
— dithymylacetal 498.
— isobutylphenäthylacetal 450.
— linalylphenäthylacetal 450.
— methoxyphenylphenäthylacetal 783.
— methylbenzylacetal 414.
— methylphenäthylacetal 450.
— methylphenylacetal 152.
— phenäthylnaphthylacetal 580.
— phenylbenzylacetal 414.
— phenylphenäthylacetal 450.
— tolylphenäthylacetal 450.
Formamidoximbenzyläther 422.
Formhydroximsäurebenzylester 415.
Formiminobenzyläther 415.
Formiminobornyläther 87.
Formoximinobenzyläther 415.
Fumarsäure-benzylester 418.
— bisbromphenylester 186.
— bischlorphenylester 177.
— bisnitrophenylester 223.
Fumarsäure-dibenzylester 419.
— ditolylester 330, 353.
Fusanol 517.

G.

Galipol 114.
Gallusalkohol-diäthyläther 1122.
— dimethyläther 1122.
Geranyl-brenzcatechin 934.
— phenol 565.
— phenyläther 148.
Ginkgol 556.
Ginkgolmethyläther 556.
Glucosedibenzylmercaptal 433.
Glutarsäure-dimenthylester 44.
— menthylester 44.
Glycerin-äthylätherphenyläther 152.
— äthylätherphenyläthercarbamat 152.
— benzyläther 414.
— bistriphenylmethyläther 692.
— bistriphenylmethylätherpalmitat 692.
— dinitrophenyläther 244.
— dinitrophenylätherdiacetat 244.
— diphenyläther 152.
— diphenylätherphosphorsäure 152.
— ditolyläther 377.
— ditolylätherphosphat 330, 378.
— methylätherbistriphenylmethyläther 692.
— naphthyläther 580.
— phenyläther 152.
— triphenylmethyläther 692.
Glycin-äthylamidpikrat 277.
— äthylesterpikrat 277.
— benzylester 422.
— butylesterpikrat 277.
— isoamylamidpikrat 277.
— isobutylesterpikrat 277.
Glycylglycin-betainpikrat 278.
— pikrat 278.
Glykolsäure-benzylestersulfonsäure 420.
— menthylester 47.
Glyoxylsäure-dinaphthylacetal 581.
— diphenylacetal 161.
Goldthiophenolat 286.
Gravitol 920.
Guätholmonomethyltrioxyarsenomenthol 786.
Guajacol 776.
Guajacol- s. a. Brenzcatechinmethyläther-.

Guajacol-acetat 783.
— äthyläther 780.
— allyläther 780.
— anisyläther 883.
— benzhydryläther 781.
— benzyläther 781.
— butyläther 780.
— carbonat 784.
— chloracetat 783.
— chlorbenzyläther 781.
— dimethylallyläther 781.
— glykolsäure 784.
— isopropyläther 780.
— kakodylat 779.
— methoxybenzyläther 881, 883.
— nitrobenzyläther 781.
— phenyläther 781.
— phosphat 786.
— propyläther 780.
Guajacoxy-essigsäure 784.
— propionsäure 784.
Guajacyltellurid 1075.
Guajadol 789.
Guajazulenstyphnat 825.
Guajol 108.
Guanidin-phenolat 139.
— pikrat 265.
Guanylharnstoffpikrat 266.
Gurjuresinol 114.
Gurjuresinolacetat 114.
Gurjuturboresinol 935.
Gurjuturboresinoldiacetat 935.
Gynoval 91.

H.

Hedeoma pulegioides, Sesquiterpenalkohol aus — 115.
Helenien 1026.
Hemellitenol 479, 480.
Hemellitenol-äthyläther 480.
— methyläther 480.
Hemellitenylacetat 480.
Heptadecenylmethoxybenzylcarbinol 932.
Heptadecyl-brenzcatechin 912.
— diphenylcarbinol 654.
— veratrol 912.
Heptamethoxy-diphenylpropan 1167.
— triphenylcarbinol 1169.
— triphenylchlormethan 1169.
— triphenylmethan 1168.
— tritylchlorid 1169.
Heptamethylenglykoldiphenyläther 151.
Heptaoxyverbindungen 1167.
Heptinyldiphenylcarbinol 680.
Heptyl-aminpikrat 273.
— anisol 513.
Heptyl-oxyessigsäurementhylester 47.
— resorcin 906.
Heterobetulenol-bisbrombenzoat 943.
— dibenzoat 943.
Heterobetulin 943.
Heterobetulin-bisbrombenzoat 944.
— diacetat 943.
— dibenzoat 943.
— formiat 943.
Hexaacetoxy-benzol 1161.
— dianthranyl 1167.
— terphenyl 1164.
Hexabrom-triacetoxytriphenylcarbinol 1139.
— triacetylaurin 1139.
— trismethoxyphenylbenzol 1114.
Hexacarbäthoxymesoinosit 1159.
Hexachlordiisoeugenol 917.
Hexadecyl- s. a. Cetyl-.
Hexadecyloxytriphenylmethan 690.
Hexahydro-anisol 9.
— anthrachinon 975.
— anthrahydrochinon 959.
— anthrahydrochinondiacetat 959, 960.
— benzonaphthyläthylalkohol 565.
— benzylalkohol 24.
— benzylcyclohexanol 97.
— benzylresorcin 930.
— brenzcatechin 743.
— carvacrol 39.
— cumenol 34.
— guajacol 746.
— hydrochinon 747.
— kresol 16, 20, 22.
— phenäthylalkohol 27.
— phenäthylresorcin 930.
— phenetol 9.
— phenol 5.
— phthalalkohol 752.
— pseudocumenol 36.
— pyrogallol 1058.
— resorcin 746.
— styrolglykol 751.
— thiokresol 22.
— thiophenol 14.
— thymol 39.
— tolylcarbinol 28, 30.
— xylenol 28, 29, 30.
— xylylenglykol 752.
Hexakis-methoxymethylphenyläthan 1113.
— methoxyphenyläthan 1112.
Hexalin 8.
Hexalinacetat 11.
Hexamethoxy-terphenyl 1164.
— triphenylcarbinol 1169.
Hexamethoxy-triphenylchlormethan 1165.
— tritylchlorid 1165.
Hexamethyl-äthylenbisammoniumpikrat 274.
— diphenylsulfon 484.
Hexamethylen-cyclooctanol 98.
— glykoldiphenyläther 151.
Hexamethyltetramethylenbisammoniumpikrat 275.
Hexammin-chrompikrat 264.
— kobaltpikrat 264.
Hexanitro-dinaphthyldisulfid 613.
— dinaphthylsulfid 590, 613.
— diphenyläther 282.
— diphenylsulfid 316.
— diphenylsulfon 317.
— diresorcin 1128.
— tetraoxydiphenyl 1128.
Hexaoxy-anthracen 1164.
— benzol 1161.
— dianthranyl 1166.
— dimethoxytetraphenyläthylen 1170.
— dimethyldiisopropyldinaphthyl 1165.
— diphenyl 1161, 1162.
— terphenyl 1164, 1165.
— verbindungen 1157.
Hexaphenylhexandiol 1055.
Hexyl-anisol 510.
— benzylcarbinol 515.
— cyclohexyläther 10.
— diphenyläthylenglykol 985.
— oxyessigsäurementhylester 47.
— phenyläther 146.
— phenylcarbinol 513.
— phloroglucin 1090.
— resorcin 904.
— resorcindiacetat 904.
— resorcindimethyläther 904.
— resorcinmethyläther 904.
— tolylcarbinol 515.
Homoborneol 94.
Homobrenzcatechin 865.
Homobrenzcatechin-dimethyläther 866.
— methyläther 865, 866.
— methylätheracetat 866.
— methylätheräthyläther 866.
— tolyläther 866.
Homocamphenilol 76.
Homocamphenilolacetat 76.
Homocamphersäure-glykol 756.
— glykoldiacetat 756.
Homoeugenol 925.
Homoeugenolmethyläther 926.
Homofenchylalkohol 94.
Homoguajacol 865.
Homonopinol 76.

Homonopinol, saures Sulfat 76.
Homopimanthrenpikrat 262.
Homosaligenin 889.
Homoveratrol 866.
Hydnocarpylalkohol 99.
Hydratropaalkohol 477.
Hydrazin-phenolat 137.
— pikrat 263.
Hydrazodicarbonthiamid-benzyläther 435.
— dibenzyläther 435.
Hydrindanol 63.
Hydrindanol, Oxalat 63; saures Succinat 63.
Hydrindendiol 924.
Hydrindenglykol 924.
Hydrindyl-äthylalkohol 547.
— phenol 664.
Hydro- s. a. Dihydro-, Tetrahydro- usw.
Hydroanisoin 1129.
Hydrobenzanisoin 1099.
Hydrobenzoin 967, 969.
Hydrobenzoin-acetat 969.
— diacetat 969.
— methyläther 968.
Hydrochalkol 643.
Hydrochinon 832.
Hydrochinon-äthyläther 840.
— äthyläthertrichloracetat 843.
— allyläther 840.
— bischlorbromacetat 844.
— bisdichloracetat 843.
— bisphenoxyäthyläther 842.
— bisphenoxypropyläther 843.
— bisthiosulfonsäure 1122.
— diacetat 843.
— diäthyläther 840.
— diallyläther 841.
— dicarbonsäuredichlorid 844.
— diessigsäure 844.
— diglykolsäure 844.
— dimethyläther 839.
— disulfinsäuredichlorid 844.
Hydrochinonmethyläther 839.
Hydrochinonmethyläther-äthyläther 840.
— allyläther 841.
— butyläther 840.
— carbonsäureäthylester 844.
— diäthylaminoäthyläther 844.
— isoamyläther 840.
— nitrobenzyläther 841.
— phenyläther 841.
— propyläther 840.
— tolyläther 841.
Hydrochinon-phenoxyäthylätherphenoxypropyläther 842.
— phenyläther 841.
Hydrochinon-schwefelsäure 844.
— thiosulfonsäure 1073.
— tolyläther 841.
Hydrocinnamoin 1006.
Hydrocinnamoindiacetat 1006.
Hydrocinnamyl- s. Phenylpropyl-.
Hydro-coniferylalkohol 1087.
— embeliasäure 1123.
— juglon 1096.
— juglontriacetat 1096.
— naphthazarin 1126.
— naphthochinon 944, 948.
— phenanthrenchinon 1002.
— thymochinon 901.
— toluchinon 861.
Hydroxopentamminchrompikrat 264.
Hydrozimtalkohol 475.

I.

Imino-bisnitrophenylsulfid 308.
— diessigsäuredimenthylester 48.
— phenoxyacetylbuttersäureäthylester 161.
— phenoxyacetylbutyronitril 162.
Indandiol 924, 925.
Indandioldiacetat 925.
Indanol 530, 531.
Inden-bromhydrin 531.
— chlorhydrin 530.
— glykol 924.
— jodhydrin 531.
Inosit 1157, 1158.
Inosit- s. a. Mesoinosit-.
Inosit-hexaphosphorsäure 1158, 1160.
— methyläther 1157, 1159.
— triphosphorsäure 1159.
Iretol 1118.
Iretolmethyläther 1118.
Isoamyl-äthylcyclohexyläther 26.
— aminpikrat 272.
— benzhydrylcarbinol 654.
— benzyläther 410.
— borneol 99.
— borneolacetat 99.
— bromphenylsulfid 301.
— cyclohexyläther 9.
— cyclopentanol 53.
— dihydroanthranol 668.
— diphenyläthylenglykol 985.
— hydrobenzoin 985.
— nitrobenzylsulfid 440.
— nitrobenzylsulfon 440.
— nitrophenyläther 221.
— nitrophenylsulfid 310.
Isoamylnitrophenylsulfon 310.
Isoamyloxy-benzylalkohol 879.
— bromäthylcyclohexan 26.
— cyclohexyläthylalkohol 751.
— äthylcyclohexyläther 751.
— oxyäthylcyclohexen 757.
Isoamylphenyl-äther 146.
— carbinol 510.
— selendichlorid 318.
— selendihydroxyd 318.
— selenid 318.
— selenoxyd 318.
— selenoxynitrat 318.
— sulfid 288.
Isoamyl-pikrat 281.
— resorcin 903.
— thymol 516.
— tolyläther 329, 376.
— tolylsulfid 394.
— tolylsulfon 394.
— trinitrophenyläther 281.
Isoanethol 529 Anm.
Isoapiolol 1123.
Isoapiolol-acetat 1123.
— methyläther 1123.
Isoapoborneol 64 Anm.
Isobetelphenoläthyläther 918
Isobisnaphthalinsulfoxydnaphthochinon 1095.
Isoborneol 80, 88.
Isobornyl-acetat 90, 91.
— butyrat 90.
— formiat 90.
— isovalerianat 90, 91.
Isobornylol 93.
Isobornyl-propionat 91.
— succinat 90.
— trichloracetat 91.
— valerianat 91.
Isobutenyl-phenol 533.
— phenylcarbinol s. Isocrotylphenylcarbinol.
Isobuttersäure-benzylester 417.
— bornylester 85.
— tolylester 330, 353.
Isobutyl-aminpikrat 271.
— anisol 488.
— benzylhydrylcarbinol 653.
— benzyläther 410.
— benzylsulfid 428.
— chlorphenyläther 176.
— cyclohexanol 38.
— cyclohexyläther 9.
— cyclopentanol 37.
— diphenyläthylenglykol 984.
— diphenylcarbinol 651.
— hydrobenzoin 984.
— nitrophenyläther 221.
— nitrophenylsulfid 310.
— nitrophenylsulfon 310.
— phenäthylformal 450.

Isobutyl-phenyläther 146.
— phenylcarbinol 505.
— resorcin 899.
— styrylcarbinol 550.
Isobutyraldehyddibenzylacetal 415.
Isobutyryloxyxylol 459.
Isocamphenilol 64.
Isocarvomenthol 39.
Isocaryophyllen-alhohol 111.
— alkohol, Acetat 111; Chromat 111; Formiat 111.
Isochavibetoläthyläther 918.
Isocloven-alkohol 112.
— alkohol, Acetat 112.
Isocrotylphenylcarbinol 545.
Isodiphenylsulfid 289.
Isoeugenol 916.
Isoeugenol-acetat 919.
— acetatdibromid 893.
— äthyläther 918.
— äthylätherdibromid 893.
— dibromid 893.
— methyläther 918.
— methylätherbromhydrin 1086.
— methylätherdibromid 893.
— oxyäthyläther 919.
— ozonid 918.
— schwefelsäure 919.
Isoeugenyl-oxyacetaldehyd 924.
— oxyacetaldehyddiäthylacetal 924.
— oxyacetaldehydsemicarbazon 924.
— sulfat 919.
Isofenchocamphorol 64 Anm.
Isofenchol 80.
Isofenchylalkohol 80.
Isoform 199.
Isohexylresorcin 905.
Isohomobrenzcatechin 858.
Isohydroanisoin 1130.
Isohydrobenzanisoin 1100.
Isohydrobenzoin 967, 969, 970.
Isohydrobenzoin-diacetat 970.
— dimethyläther 969.
Isokreosol 866.
Isokreosolacetat 866.
Isolariciresinol 1162.
Isolariciresinol-diäthyläther 1163.
— diäthylätherdiacetat 1163.
— dimethyläther 1163.
— tetraacetat 1163.
— triacetat 1163.
Isolivil 1168.
Isolongifolol 108.
Isomenthol 39,51.
Isomenthylsuccinat 51.
Isomyristicinol 1093.
Isonaphthalinsulfonnaphthochinon 1095.
Isonaphthalin-sulfonoxynaphthochinon 1095.
— sulfoxydnaphthochinon 1095.
Isonaphthol-sulfid 946.
— sulfiddiacetat 946.
— sulfon 946.
Isonitromethoxy-toluol s. Acinitromethoxytoluol.
— phenylmethan 389.
Isoolivil 1168.
Isoolivil-äthyläther 1168.
— diäthyläther 1168.
— dimethyläther 1168.
— methyläther 1168.
— methylätheräthyläther 1168.
— methylätherbenzyläther 1168.
Isopentenylanisol 545.
Isophenoxthinsulfon 290.
Isophenyl-sulfid 289.
— sulfon 290.
— sulfoxyd 290.
Isopren-naphthochinon 993.
— naphthochinondiacetat 993.
Isopropenyl-anisol 530.
— cycloheptanol 64.
— hexahydrobenzylalkohol 72.
— phenyläther 147.
Isopropyl-aminpikrat 271.
— anisol 477.
— benzhydrylcarbinol 651.
— benzyläther 410.
— benzylalkohol 500.
— benzylcarbinol 506.
— benzylphenäthylcyclohexanol 668.
— bromphenyläther 185.
— bromphenylsulfid 300, 301.
— butylphenyläthylenglykol 909.
— chlorphenyläther 176.
— cyclohexanol 34, 35.
— cyclohexanol, saures Succinat 34, 35.
— cyclohexyläther 9.
— cyclopentanol 31, 32.
— cyclopentanol, saures Succinat 32.
— cyclopropanoläthyläther 15.
— dibromphenyläther 189.
— diphenyläthylenglykol 982.
— diphenylcarbinol 648.
— fluorenol 667.
— hydrobenzoin 982.
— hydrobenzoinacetat 982.
— hydrozimtalkohol 511.
Isopropylidenbicyclohexanol 102.
Isopropyliden-bisnaphthylselenid 590, 614.
— dikresol 982, 983.
— dikresoldiacetat 982.
Isopropyl-kresol 491; s. a. Methylisopropylphenol.
— methoxyphenylcarbinol 899.
— methylenbicyclohexanol 103.
— naphthol 620.
— naphtholmethyläther 621.
— naphthylselenid 590.
— nitrobenzylsulfid 440.
— nitrophenylsulfid 310.
— nitrophenylsulfon 310.
— oxytriphenylmethan 690.
— phenäthylalkohol 508.
— phenäthylalkohol, Acetat 508.
— phenäthylcyclohexanol 554.
— phenetol 477.
— phenol 476.
Isopropylphenyl-äther 145.
— äthylenglykol 903.
— benzyläthylenglykol 983.
— benzylcarbinol 650.
— carbinol 488, 489.
— hexandiol 909.
— methylmercaptan 488.
— propylalkohol 511.
Isopropyl-resorcin 896.
— resorcindimethyläther 896.
— tribromphenyläther 194.
— trityläther 690.
Isopseudocumenol 483.
Isopseudocumenylacetat 483.
Isopulegol 70, 71.
Isopulegolhydrat 755.
Isopulegyl-acetat 70, 71.
— butyrat 70.
— caprinat 71.
— capronat 70.
— caprylat 70.
— laurat 71.
— myristat 71.
— önanthat 70.
— pelargonat 71.
— propionat 70.
— undecylat 71.
— valerianat 70.
Isorhapontigenin 1132.
Isosafroeugenol 918.
Isosafroeugenol-acetat 919.
— methyläther 918.
Isovaleriansäure-benzylester 417.
— bornylester 84, 88.
— isobornylester 90, 91.
— santalylester 517.
— thymylester 499.
Isovanillinalkohol 1083.
Isovanillylalkohol 1083.

Isovanillylisopropylalkohol 1088.
Isoverbanon 77 Anm.
Itaconsäurebenzylester 419.

J.

Jod-äthoxycyclohexan 14.
— äthoxynaphthalin 583.
— äthoxytoluol 337.
— äthylbenzyläther 410.
— äthylnitrophenylsulfid 305, 310.
— äthyltolylsulfid 394.
— anisol 198, 199.
— benzhydrol 635.
— benzylalkohol 424.
— benzylcyclohexanol 551.
— benzyloxytriphenylmethan 685.
— brenzcatechinmethyläther 789.
— butylphenyläther 146.
— cyclohexanol 14.
— diacetoxyanthracen 1000.
— dinitrophenetol 253.
— dinitrophenol 252.
— diphenyläther 199.
— essigsäurebornylester 84, 85.
— guajacol 789.
— kresol 337, 359, 387.
Jodmethoxy-cyclohexan 14.
— methylphenylpropan 489.
— naphthalin 584, 608.
— phenoxyessigsäure 789.
— tetrahydronaphthalin 543.
— tetralin 543.
— toluol 387.
— triphenylmethan 683, 685.
Jodmethyl-benzylcarbinol 474.
— benzylcyclohexanol 553.
— isopropylphenylglykolsäure 500.
— methoxyphenylpropanol 899.
— phenylpropanol 489.
Jod-naphthol 584, 607.
— naphtholäthyläther 583.
— naphtholmethyläther 584, 608.
— naphthoxyessigsäure 584, 608.
— naphthylglykolsäure 584, 608.
— naphthyloxyessigsäure 584, 608.
Jodnitro-anisol 236, 237, 238.
— diphenyläther 222.
— methoxystilben 658.
— methoxytoluol 391.
— naphthol 586.
— oxybenzylalkohol 884.
Jodnitro-oxynaphthalin 586.
— phenetol 237.
— phenol 236, 237, 238.
— phenylacetat 236, 237, 238.
Jodoanisol 199.
Jodoxy-anisol 821.
— benzylalkohol 880.
— cymol 500.
— diphenyl 625.
— hydrinden 531.
— methoxyphenylpropan 895, 896.
— methoxypropylbenzol 895, 896.
— methyldiphenylpropan 647.
— methylphenylbutan 505.
— naphthalin 584, 607.
— phenylpropan 474.
— propylbenzol 474.
— tetrahydronaphthalin 543.
— tetralin 543.
— toluol 337, 359, 387.
Jod-phenol 198.
— phenoxyessigsäure 199.
— phenoxyessigsäureäthylester 199.
— phenoxyessigsäureamid 199.
Jodphenyl-jodbenzyläther 424.
— mercaptan 303.
— mercaptoacetaminopropionsäure 303.
— mercaptursäure 303.
— nitrobenzylsulfon 439, 441.
— rhodanid 303.
— sulfonnitrophenylmethan 441; s. a. 439.
Jod-resorcin 821.
— resorcinmethyläther 821.
— rhodanbenzol 303.
— saligenin 880.
— tetrahydronaphthol 543.
— tetralol 543.
— thioanisol 303.
— thiophenetol 303.
— thiophenol 303.
— thymol 500.
— thymoxyessigsäure 500.
— tolylsulfonaceton 398.
— trinitrophenol 283.
Juglon-dibromid 1096.
— dichlorid 1096.
Juniperol 516.

K.

Kalium-aluminiumbenzylat 409.
— borbenzylat 422.
— calciumbenzylat 408.
— phenolat 137.
— pikrat 263.
Kaliumstyphnat 826.
Kamillenöl, Sesquiterpenalkohol aus — 115.
Katanol 135.
Kessazulenstyphnat 825.
Keto- s. a. Oxo-.
Keto-amyrinacetat 569.
— dihydroamyrin 570.
Kieselsäuretetrakismethoxyphenylester 787.
Kobalt-brenzcatechinat 775.
— pikrat 264.
Kohlensäure-äthylestermethoxybenzylester 883.
— bisbrommethoxyphenylester 788.
— bisbrommethylphenylester 384.
— bisbromnitromethylphenylester 390.
— bischlormethylphenylester 332, 383.
— bisdichlormethylphenylester 333, 356, 383.
— bisdiphenyltolylmethylester 698.
— bistriphenylmethylester 692.
— bismethoxyphenylester 784.
— bisnitromethoxyphenylester 793.
— bisnitromethylphenylester 387.
— bisphenoxyäthylester 150.
— cyclohexylester 11.
— dibornylester 84.
— dicyclohexylester 11.
— diphenylester 156.
— ditetralylester 538.
— dithymylester 499.
— ditolylester 330, 353, 380.
Korksäure-dimenthylester 45.
— menthylester 45.
Kreatinolpikrat 276.
Kreosol 865.
Kreosol-acetat 866.
— äthyläther 866.
— benzyläther 866.
Kresol 322, 344, 368.
Kresol- s. a. Kresyl-.
Kresol-acetoxybenzyläther 883.
— äthyläther 329, 352, 376.
— benzein, Carbinolform 1111.
— methyläther 328, 351, 375.
Kresorcin 859.
Kresoxy-acetamid 331, 354, 380.
— acetonitril 331, 354, 380.
— acetylbuttersäureäthylester 381.
— acetylchlorid 331, 353, 380.

Kresoxy-äthylacetessigsäureäthylester 381.
— äthylalkohol 329, 352.
— äthylbromid 376; s. a. 329.
— aminopentan 381.
— buttersäure 381.
— crotonsäure 381.
— crotonsäureäthylester 381.
— dichlorphosphin 331, 354.
— essigsäure 331, 353, 380.
— essigsäureäthylester 353, 380.
— essigsäureamid 331, 354, 380.
— essigsäurechlorid 331, 353, 380.
— essigsäurenitril 331, 354, 380.
— methylnaphthalin 617, 618.
— methylnaphthol 957.
— phosphoroxydichlorid 382.
— propionsäure 354, 380.
— propionsäureamid 354, 380.
— propylalkohol 329, 352, 377.
— triphenylmethan 691.
Kresyl- s. a. Kresol-, Tolyl-.
Kresyl-acetat 330, 352, 378.
— schwefelsäure 331, 354, 381.
Kryptoxanthin 710.
Kupfer-brenzcatechinat 771.
— pikrat 263.

L.

Laccol 936.
Laccoldimethyläther 936.
Lanocerinsäurebenzylester 421.
Laurinsäure-benzylester 417.
— menthylester 43.
Lautemanns Rot 204.
Ledol 111.
Ledumcampher 111.
Leucin-butylesterpikrat 279.
— isobutylesterpikrat 279.
— methylamidpikrat 279.
Leucinolcholinpikrat 277.
Leucylglycinbenzylester 422.
Leukoatromentin 1164.
Leukoatromentin-dimethyläthertetraacetat 1164.
— hexaacetat 1164.
— hexamethyläther 1164.
— methylätherpentaacetat 1164.
— tetraacetat 1164.
Leukoaurin 1106.
Leukonaphthazarin 1126.
Leukonaphthazarin-tetraacetat 1127.
— tetramethyläther 1127.
Limonenglykol 758.
Linalool, Sesquiterpenalkohol aus — 112.
Linalylphenäthylformal 450.
Lithium-phenolat 138.
— pikrat 263.
Lupandiol 932.
Lupandiol-diacetat 933.
— diformiat 932.
Luparenol 517.
Lupendiol 937.
Lupenol 571.
Lupeol 571.
Lupeol-acetat 572.
— dibromid 557.
Lutein 1026.
Lyddit 253.
Lysinpikrat 278, 279.

M.

Maali-alkohol 114.
— alkohol, Chromsäureester 114.
Machilol 110, 1245.
Magnesium-bromidbenzylat 408.
— bromidphenolat 138.
— bromidzimtalkoholat 527.
— chloridbenzylat 408.
— chloridzimtalkoholat 527.
— jodidphenolat 138.
Maleinsäure-bisnitrobenzylester 426.
— dibenzylester 419.
Malonsäure-äthylesterbenzylester 418.
— dimenthylester 44.
— dinaphthylester 601.
— menthylester 44.
Manganbrenzcatechinat 774.
Manilakopal, Sesquiterpenalkohol aus — 516.
Margarinsäurephenylester 155.
Martiusgelb 586.
Maticocampher 113.
Mélinite 253.
Menthadienol 102.
Menthandiol 754, 755.
Menthanol 38, 39, 52, 53.
Menthantriol 1058.
Menthendiol 758.
Menthenol 65, 66, 69, 70, 72.
Menthenyl- s. a. Isopulegyl-, Terpinyl-.
Menthenylacetat 69.
Menthoglykol 755.
Menthol 39, 40, 49.
Menthol-glucuronsäure 42.
— urethan 46.
Menthyl-acetat 42, 50.
— acrylat 43.
— allophanat 46.
— benzyläther 411.
Menthyl-butyrat 43.
— carbamat 46.
— crotonat 44.
— formiat 42.
— glutarat 44.
— glykolat 47.
— isobutyrat 43.
— isovalerianat 43.
— laurat 43.
— malonat 44.
— myristat 43.
— oxythioformylthioglykolsäureamid 46.
— palmitat 43.
— propionat 43.
— propylalkohol 57.
— pyruvat 48.
— stearat 43.
— suberat 45.
— succinat 44.
— tartrat 47.
— xanthogenacetamid 46.
— xanthogenamid 46.
— xanthogenat 46.
— xanthogensäure 46.
— xanthogensäuremethylester 46.
Mercapto-äthylbenzol 443.
— äthylcyclohexan 27.
— äthylnaphthalin 619.
— anisol 852; s. a. Methoxythiophenol.
— anthracen 669.
— benzylalkohol 881.
— benzylcyclohexan 551.
— butylbenzol 485.
— dibenzyl 638.
— diphenyl 628.
— hydrinden 532.
— isobutylbenzol 488.
— methyldiphenyl 636.
— methylnaphthalin 616.
— methylsulfonbenzol 830.
— naphthalin 588, 610.
— naphthol 945, 949, 950, 951, 953, 957.
— naphtholmethyläther 945.
— pentylbenzol 504.
— phenetol 852; s. a. Äthoxymercaptobenzol.
— phenylmercaptoessigsäure 854.
— phenylpentan 504.
— phenylpropan 470.
— phenylthioglykolsäure 854.
— propylbenzol 470.
— propylcyclohexan 33.
— tetrahydroacenaphthen 561.
— tetrahydronaphthalin 536, 540.
— tetralin 536, 540.
— toluol 243, 365, 392, 427.
— triphenylmethan 695.
— veratrol 1073.

Mercaptoxylol 468.
Mesaconsäure-benzylester 419.
— dibenzylester 419.
Mesitol 483.
Mesitol-äthyläther 484.
— methyläther 483.
Mesitoxyessigsäure 484.
Mesityl-acetat 484.
— oxydoximbenzyläther 422.
— tetralylsulfon 540.
Mesohydrobenzoin 967; Derivate s. bei Hydrobenzoin-.
Mesoinosit 1158.
Mesoinosit-chlorhydrin 1151.
— dichlorhydrin 1117.
— diphosphorsäure 1159.
— hexaacetat 1159.
— hexaisovalerianat 1159.
— hexakiskohlensäureäthylester 1159.
— hexapalmitat 1159.
— hexaphosphorsäure 1160.
— methyläther 1159.
— pentaphosphorsäure 1160.
— phosphorsäure 1159.
— tetrachlorhydrin 749.
— tetraphosphorsäure 1159.
— triphosphorsäure 1159.
Mesorcin 898.
Mesoxalsäure-diphenylacetal 161.
— oximbenzyläther 422.
Metacopaivasäure 935.
Methandisulfonsäure-bisnitrophenylester 225.
— diphenylester 163.
Methanethol 525.
Methansulfonylphenoxybutylamin 163.
Methenyl-tricarvacrol 1112.
— tricarvacroltriacetat 1112.
— trithymol 1112.
— trithymoltriacetat 1112.
Methionol 163.
Methoxyacetoxy-allylbenzol 923.
— benzoanthracen 1023.
— benzylacetat 1084.
— benzylidenchlorid 867.
— butylbenzol 899.
— dibrompropylbenzol 893.
— pentadecylbenzol 911.
— phenyldiacetoxyphenyläthylen 1132.
— propenylbenzol 919.
— styrol 914.
— toluol 859, 866.
Methoxyäthoxy-äthylbenzol 885.
— allylbenzol 923.
— benzol 780, 814, 840.
— benzylalkohol 1082.
— bisacetoxymethylmethoxyäthoxyphenyltetrahydronaphthalin 1163.
Methoxyäthoxy-bisoxymethylmethoxyäthoxyphenyltetrahydronaphthalin 1163.
— dibrompropylbenzol 893.
— diphenyläther 816.
— methyläthylmethoxyäthoxyphenylhydrinden 1133.
— nitrovinylbenzol 914.
— propenylbenzol 918.
— toluol 866.
Methoxyäthylbenzol 444, 446.
Methoxyallyl-benzol 528, 529.
— oxypropylbenzol 892.
— oxypropylpropenylbenzol 929.
— phenoxybisdiäthylaminopropan 920.
— phenoxyessigsäure 924.
Methoxy-anthracen 670.
— benzhydrol 965.
— benzhydrylchlorid 629, 630.
— benzhydrylnaphthalin 720, 722.
— benzoanthracen 704.
Methoxybenzyl- s. a. Anisyl-.
Methoxybenzyl-alkohol 878, 881, 883.
— bromid 334, 357, 384.
— butyrat 883.
— chlorid 383.
Methoxybenzyliden- s. a. Anisyliden-.
Methoxybenzylideninden 680.
Methoxybenzyl-isobutyrat 883.
— isopropylalkohol 1101.
— naphthalin 681.
— oxytoluol 866.
— phenol 963.
Methoxybisdiäthylaminopropyloxyallylbenzol 920.
Methoxybismethylmercaptobenzol 1074.
— naphthalin 1097.
— toluol 1082.
Methoxybrom-äthoxyallylbenzol 920.
— äthoxypropylbenzol 894.
— äthylbenzol 444.
— allylbenzol 529.
— allyloxypropylbenzol 894.
— methoxymethylfluoren 677.
— methoxypropylbenzol 894, 895.
— methylbenzol 334, 384; s. a. 357.
— methylnaphthalin 616.
— nitrovinylbenzol 521.
— oxypropylbenzol 894.
— vinylbenzol 520.
Methoxy-butenylbenzol 532, 533.
— butylbenzol 485, 486.
— butylcyclohexan 37.
— chlorallylbenzol 529.
— chlorbenzhydrylnaphthalin 722.
— chlormethylbenzol 383.
— chloroxypropylnaphthalin 959.
— chlorvinylbenzol 520.
— cinnamylidenfluoren 720.
— coniferylalkohol 1123.
— cyanselenbenzol 801, 856.
— cyclohexen 59.
— cyclohexylbutanol 753, 754.
— cyclohexylbutanolacetat 753.
— diacetoxyanthracen 1101, 1102.
— diacetoxynaphthalin 1094.
— diacetoxyphenanthren 1103.
— diäthoxybenzhydrol 1129.
Methoxydiäthylaminoäthoxyallylbenzol 920, 924.
— butenylbenzol 925.
— diallylbenzol 933.
Methoxy-dibenzylbenzol 698.
— dibenzylmethan 643.
— dibenzyltoluol s. Methoxymethyldibenzylbenzol.
— dibromisoamylbenzol 505.
— dibromnitroäthylbenzol 444.
— dibrompropylbenzol 470.
— dibromvinylbenzol 521.
— dihydroperibenzanthren 681.
— dimercaptobenzol 1074.
Methoxydimethyl-äthylnaphthalin 621.
— aminoäthoxyallylbenzol 920.
— bromäthylbenzol 502.
— diäthylbenzol 512, 513.
— naphthalin 620.
— oxyäthylbenzol 901.
— phenäthylalkohol 901.
— phenäthylbromid 502.
— styrol 534.
— styrolnitrosit 534.
Methoxydioxypropylbenzol 1087.
Methoxydiphenyl 623, 625.
Methoxydiphenyl-äthan 639.
— äther 781, 815, 841.
— carbinol s. Methoxybenzhydrol.
— chlormethan 629, 630.
— dihydroanthracen 729, 730.
— hexan 652.
— methan 629, 630.

Methoxydiphenyl-propan 646.
— propanol 976.
— sulfid 797, 827, 852.
— sulfon 853.
Methoxy-dodecylbenzol 517.
— essigsäurementhylester 47.
— fluoren 655.
— hemellitol 480.
— heptylbenzol 513.
— hexadecylbenzol 518.
— hexylbenzol 510.
— hydrobenzoin 1099.
— inden 558.
— isobutylbenzol 488.
— isopropenylbenzol 530.
— isopropylbenzol 477.
— isopropylnaphthalin 621.
— isopropyltribromphenyläther 194.
— jodoxyisobutylbenzol 899.
— mercaptobenzol 796, 827, 852.
— mercaptonaphthalin 945.
— mercaptotoluol 873.
— mesitylen 483.
— methoxyäthylbenzol 887.
— methoxymethoxyzimtalkohol 1093.
Methoxymethoxyphenyläthan 887.
— äthylen 916.
— dimethoxybenzhydrylideninden 1148.
— stilben 1024.
Methoxymethyl-äthylbenzol 478, 479.
— allylnaphthalin 641.
— anthracen 677, 678.
— benzhydrol 972.
— benzyläther 414.
— bisoxymethylbenzol 1088.
— butenylbenzol 545.
— butylbenzol 507.
— cyclohexyläther 10.
— dibenzylbenzol 701.
— diphenyläther 841.
— diphenylmethan 640.
— diphenylpropan 648.
— diphenylsulfid 853.
— diphenylsulfon 853.
Methoxymethylenfluoren 677.
Methoxymethyl-fluoren 661.
— isopropylbenzhydrol 983.
— isopropylbenzol 491.
— isopropylphenylstyrylcarbinol 996.
— mercaptobenzol 796.
— naphthalin 618.
— phenäthyläther 450.
Methoxymethylphenyl-äther 152.
— mercaptoessigsäure 874.
— propanol 900.
— sulfonaceton 874.
— sulfonessigsäure 874.
Methoxymethyl-phenylthioglykolsäure 874.
— sulfontoluol 873.
— tetraphenylmethan 726.
— thiophenol 873.
Methoxy-naphthalin 578, 598.
— naphthohydrochinon 1094.
— naphthol 949, 952, 953, 955, 956; s. a. 945.
— naphthylcarbinol 958.
— naphthyldibenzofluoren 740.
— nitroäthoxypropylbenzol 894.
— nitromethoxypropylbenzol 894.
— nitrooxyäthylbenzol 886.
— nitropropenylbenzol 522, 525.
— nitrovinylbenzol 520, 521.
— octadecylbenzol 518.
Methoxyoxy-äthoxypropenylbenzol 919.
— äthoxypropylbenzol 893.
— äthylbenzol 886, 887.
— benzhydrylnaphthalin 1030; s. a. 1032.
— benzylbenzylideninden 1032.
— benzylfluoren 1024.
— butylbenzol 898, 899.
— isobutylbenzol 899.
— isopropylbenzol 896.
— methylnaphthalin 958.
— propylbenzol 895.
Methoxy-pentaacetoxyterphenyl 1164.
— phenäthylalkohol 886, 887.
— phenäthylbromid 444.
— phenanthren 674, 675.
— phenanthroxyl 1003.
Methoxyphenoxy-acetaldehyd 783, 843.
— acetaldehyddiäthylacetal 783, 843.
— acetaldehydsemicarbazon 783, 843.
— acetessigsäureäthylester 818.
— acetylchlorid 817.
— acetylmalonsäuredimethylester 818.
— citramalsäure 818.
— essigsäure 784.
— essigsäureäthylester 817.
— propionsäure 784, 817, 844.
— propionsäureäthylester 817.
Methoxyphenyl-acetonylsulfon 797; s. a. 852.
— acetylen 558.
— anthracen 711.
— benzhydrylcarbinol 1016.
— benzofulven 680.
Methoxyphenyl-benzyläther 815.
— benzylcarbinol 967.
— benzylcarbinolacetat 967.
— bromacetylen 558.
— butandiol 1088.
— butanol 898, 899.
— dekalin 565.
— dibenzofluoren 736.
— dibenzofulven 712.
— dibenzyläthylenglykol 1111.
— dinaphthylcarbinol 1047.
— fluoren 704.
— fluorenol 1023, 1024.
— fluorenyl 705, 711, 1024.
— fluorenylchlorid 704.
— glykolsäure 784.
— glykolsäureäthylester 817.
— hexen 547.
— hydrinden 664.
— isonitromethan 389.
— jodidchlorid 198.
— mercaptoessigsäure 797, 854.
— mercaptopropionsäure 854.
Methoxyphenylmethoxybenzyläther 881, 883.
— benzylcarbinol 1099.
— phenäthylcarbinol 1100.
— phenylbismethoxyphenylbenzylvinylinden 1150 bis 1151.
— phenylphenylbismethoxyphenylallylinden 1150 bis 1151.
Methoxyphenyl-naphthylcarbinol 1008.
— nitrobenzyläther 841.
— nitromethan 389.
— nonadecan 518.
— nonadecen 556.
— nonadecenol 932.
— pentandiol 1089.
— propylalkohol 895.
— propylenglykol 1087.
— selencyanid 801, 856.
— selenessigsäure 801, 856.
— selenoglykolsäure 801, 856.
— stilben 705.
— sulfonaceton 797, 853.
— sulfonacetonitril 797.
— sulfonacetonoxim 853.
— sulfontolylsulfonaceton 797, 853.
— thioglykolsäure 797, 854.
— tolylcarbinol 972.
— tolylsulfon 853.
Methoxy-propenylbenzol 522, 523.
— propenyldiphenyl 664.
— propylbenzol 469, 470.
— pseudocumol 482.
— rhodannaphthalin 946.

Methoxy-rhodantriphenylmethan 1015.
— selenophenol 856.
— stilben 656.
— stilbendibromid 637.
— stilbendichlorid 637.
— styrol 520, 521, 1245.
— styrolpseudonitrosit 520.
— tetrabromäthylbenzol 444.
— tetrahydroanthracen 642.
— tetralin 537.
— tetraphenylbutan 728.
— tetraphenylbuten 732.
— tetraphenylmethan 724, 725.
— thioanisol 796.
— thiophenol 796, 827, 852.
— tolan 669.
— tolandibromid 658.
— toluol 328, 351, 375.
— triacetoxymethylanthracen 1135.
— triacetoxystilben 1132.
— trichloroxyäthylbenzol 886.
Methoxytriphenyl-äthan 696, 697.
— carbinol 1011, 1013.
— brommethan 683, 685.
— chlormethan 683, 685.
— inden 734.
— jodmethan 683, 685.
— methan 684, 689.
— methyl 703.
— methylperchlorat 1014.
— methylrhodanid 1015.
— pentadien 719.
— propan 699, 700.
— propen 707, 708.
— propin 713.
— telluroniumhydroxyd 801, 832.
Methoxy-tritylbromid 683; s. a. 685.
— tritylchlorid 683; s. a. 685.
— trityljodid 683.
— vinylbenzol 520, 521, 1245.
— vinylhexahydrophenanthren 650.
— vinylphenoxyessigsäure 914.
— vinylphenylglykolsäure 914.
— vinylphenylphosphat 914.
— xylol 453, 455, 457, 459, 462, 466.
— zimtalkohol 919.
Methyl-acetessigsäurementhylester 48.
— acetylenylcyclohexanol 100.
— acetylenylphenylcarbinol 559.
— adipinsäurebismethylcyclohexylester 19.
Methyläthoxyphenylsulfid 852.
Methyläthyl-anisol 478, 479.
— benzylcarbinol 505.
— bromessigsäurementhylester 43.
— cumaran 544, Z. 10 v. u.
— cyclohexandiol 753.
— cyclohexanol 35, 36.
— cyclopentylsulfoniumhydroxyd 4.
— cyclopropylcarbinol 25.
— diphenylpropylalkohol 652.
— isopropylcyclohexanol 56.
— jodbenzylcarbinol 505.
— methoxyphenyläthylenglykol 1089.
— phenol 477, 478, 479, 484 Anm.
— phenolacetat 477, 478, 479.
— phenylacetat 477, 478, 479.
— phenyläther 444.
— phenyläthylenglykol 903.
— phenylbutandiol 907.
— phenylcarbinol 488.
— phenylpentandiol 908.
— phenylpropandiol 905.
— phenylsulfid 443.
— phenyltrimethylenglykol 905.
— phenyltrimethylenglykoldiacetat 905.
— tetraphenyldiäthylenglykol 980.
Methylallyl-anisol 533.
— benzylcarbinol 547.
— cyclohexanol 65.
— cyclopentanol 63.
— isopropylphenol 550.
— naphthol 641.
— oxybenzylcyclohexanol 935.
— phenol 533, 534.
— phenolallyläther 534.
— phenylcarbinol 544.
Methyl-aminoäthylphenylsulfid 293.
— aminpikrat 266.
— anthranol 677, 678.
— anthranylacetat 678; s. a. 677.
— anthranyläther 670.
— argininpikrat 278.
— arsonsäurementhylesteräthoxyphenylester 786.
— benzhydrol 640, 641.
— benzhydryläther 632.
— benzhydryldihydroanthranol 732.
Methylbenzyl-acetat 457, 465, 469.
— äther 409.
— ätherperoxyd 409.
— äthylenglykol 900.
— alkohol 457, 465, 469.
Methylbenzyl-anisol 640.
— carbamat 457, 469.
Methylbenzolcarbinol 472, 474.
Methylbenzylcarbinol-acetat 474.
— äthyläther 473, 474.
— amyläther 473.
— butyläther 473.
— formiat 474.
— heptyläther 473.
— hexyläther 473.
— methyläther 472.
— nonyläther 473.
— octyläther 473.
— phenyläther 474.
— propyläther 473.
Methylbenzyl-cyclohexandiol 930.
— cyclohexanol 553.
— formal 414.
— heptenol 553.
— jodbenzylcarbinol 647.
— menthanol 555.
— oxyisobutylketon 415.
— oxyisobutylketonsemicarbazon 415.
— phenol 640, 641.
— sulfid 427.
— sulfon 427.
Methylbis-dimethoxyphenylcarbinol 1153.
— diphenylylcarbinol 728.
— methoxyphenyläthylen 993.
— methoxyphenylpropen 994.
— methoxyphenyltelluroniumhydroxyd 802.
— oxymethylcyclohexan 753.
— oxyphenylcyclohexan 996, 997.
— oxyphenylpentan 983.
— oxyphenylpentandimethyläther 983.
— phenoxymethylbenzol 897.
Methyl-borneol 94, 95.
— bornyldixanthogenid 95.
— bornylxanthogenamid 95.
— bornylxanthogensäuremethylester 95.
— brenzcatechin 858, 865.
Methylbrom-acetoxyisopropylcyclohexadien 102.
— benzyläther 423.
— cyclohexyläther 13, 1245.
— dimethylphenyläther 460, 464.
— methylphenyläther 333, 357, 384.
— methylphenylsulfid 401.
— methylphenylsulfon 401.
— nitrooxyphenylsulfon 799.
— phenyläther 183, 184, 185.

Methylbromphenyl-carbinol 447.
— sulfid 300.
— sulfon 300, 301, 1245.
— sulfiddibromid 301.
— sulfoxyd 300.
Methylbutenyl-anisol 545.
— benzylcarbinol 550.
— phenol 545.
— phenolacetat 545.
— phenolmethyläther 545.
— phenylcarbinol 547.
Methylbutyl-anisol 507.
— cyclopropylcarbinol 37.
— isopropenylcyclohexanol 98.
— isopropylidencyclohexanol 98.
— phenol 507.
— phenyläthylenglykol 907.
— phenylbutandiol 909.
— phenylcarbinol 511.
Methyl-camphandiol 760.
— camphanol 95.
— camphenilol 77.
— carboxymethylphenylseleniumhydroxyd 319.
— carboxymethyltolylselenoniumhydroxyd 402.
— carvacryläther 493.
Methylchlor-azidophenyläther 284.
— bromphenylsulfid 302.
— dibromjodmethylphenyläther 337.
— dibrommethylphenyläther 335.
— dimethylphenyläther 464.
— jodphenylsulfid 303.
— methoxyphenylsulfon 798.
— methylphenyläther 355.
— nitromethylphenyläther 361, 389.
— nitromethylphenylsulfon 401.
— nitrophenylsulfid 312, 314.
— oxyphenylsulfid 798.
— phenyläther 171, 173, 175.
— phenylcarbinol 446.
— phenylsulfid 297.
— phenylsulfon 297.
— tribrommethylphenyläther 336.
— trinitrophenyläther 283.
Methyl-cinnamylacetat 534, 535.
— cinnamylcarbonat 527.
— cinnamylphenol 665.
— crotylbenzylcarbinol 550.
— crotylphenylcarbinol 547.
— cyclobutanol 4.
— cycloheptanol 26.
— cyclohexandiol 750, 751.
— cyclohexandioläthyläther 751.
Methyl-cyclohexandiolborsäure 750.
— cyclohexanhexol 1161.
— cyclohexanol 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23.
— cyclohexanol, saures Succinat 18, 19.
— cyclohexanolacetat 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24.
— cyclohexanoläthyläther 18.
— cyclohexanthiol 22.
— cyclohexenol 61.
— cyclohexenylacetat 61.
— cyclohexenyläther 59.
— cyclohexenylphenol 562.
Methylcyclohexyl-acetat 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24.
— äther 9.
— äthylalkohol 35, 36.
— äthylalkohol, Semicarbazon des Brenztraubensäureesters 35, 36.
— äthylenglykol 753.
— äthylxanthogenat 24.
— allophanat 19.
— benzyläther 410, 411.
— carbinol 27, 28, 30.
— carbinolacetat 27.
— cyclohexanol 97.
Methylcyclohexylidencyclohexanol 107.
Methylcyclohexyl-mercaptan 22.
— phenol 551, 552.
— phenolmethyläther 552.
— phenyläther 148.
— phenylschwefelsäure 552.
— propylalkohol 39.
— sulfat 22.
— xanthogensäureäthylester 24.
Methyl-cyclopentadecanol 58.
— cyclopentandiol 749.
— cyclopentandiolborsäure 749.
— cyclopentandiolchlorhydrin 14.
— cyclopentanol 14, 15.
— cyclopentanolallophanat 14, 15.
— cyclopentyläther 3.
— cyclopentylcarbinol 25.
— cyclopentylsulfid 4.
— cyclopropylcarbinol 5.
— cyclopropylcarbinolacetat 5.
— cyclopropylheptanol 56.
— cyclopropylhexanol 55.
— dauricin 1136.
— diäthylanisol 508, 509.
— diäthylphenol 508, 509.
— diäthylphenolacetat 508, 509.
Methyl-diäthylphenolmethyläther 508, 509.
— diäthylphenyläthylenglykol 907.
— diallylphenol 562.
— dibenzyläthylenglykol 982.
— dibenzylcarbinol 647.
— dibenzyldihydroanthranol 733.
Methyldibrom-dijodmethylphenyläther 338.
— dimethylphenyläther 464.
— dinitromethylphenyläther 342, 392.
— methylphenyläther 334, 335, 358, 385.
— phenyläther 188, 189.
— phenylsulfid 302.
— phenylsulfon 302.
— thioguajacol 798.
Methyldichlor-brommethylphenyläther 334.
— dibrommethylphenyläther 335.
— methylphenyläther 332, 356.
— phenyläther 178, 179.
— phenylcarbinol 446.
— phenylsulfid 298, 299.
— phenylsulfon 299.
Methyl-dicyclohexylcarbinol 98.
— dicyclohexylphenol 568.
— dicyclopentylsulfoniumhydroxyd 4.
— dijodphenyläther 202.
— dimethoxyphenäthylcarbinol 1088.
— dimethoxyphenäthylcarbinolacetat 1088.
— dimethylallylphenol 547.
— dimethylphenyläther 453, 455, 457, 459, 462, 466.
— dimethylphenylcarbinol 503.
— dimethylphenylsulfid 461, 465.
— dinitromethylphenyläther 341, 362, 363, 391, 392.
— dinitrooxyphenylsulfon 799.
— dinitrophenyläther 239, 241, 245, 246.
— dinitrophenylsulfid 315.
— dioxyäthylcyclohexan 753.
— dioxyphenylbutan 903.
— dioxyphenylpentan 905.
Methyldiphenyl-äther 339, 377.
— äthyläther 639.
— äthylenglykol 976, 977.
— allylalkohol 606.
— benzylpropylalkohol 701.
— bicycloheptanol 680.
— bicyclohexanol 681.

Methyldiphenyl-butandiol 982.
— butanol 650, 651.
— butylalkohol 652.
— carbinol 639.
— dihydroanthranol 731.
— hexandiol 985.
— hexanol 654.
— isobutyläther 648.
— pentandiol 984.
— pentanol 652, 653.
— propandiol 978, 980.
— propanol 647, 648.
— propenol 666.
— propyläther 646.
— propylalkohol 648.
— sulfid 394.
— sulfon 395.
— sulfoxyd 394.
— trimethylenglykol 978.
Methylen-bicyclononandiol 763.
— bicyclononendiol 902.
— bicyclooctandiol 762.
— bicyclooctandioldiacetat 763.
— bisbenzylsulfid 432.
— bistriphenylcarbinol 1055.
— cyclohexylphenylcarbinol 562.
— dianisol 964.
— dinaphthol 1028.
— diphenol 964.
— diphenyläther 152.
Methylenglykol-dibenzyläther 414.
— dicyclohexyläther 10.
— diphenyläther 152.
— dithymyläther 498.
— methoxyphenylätherphenäthyläther 783.
— methylätherphenyläther 152.
Methylenhexahydro-anthrachinon 994.
— benzylalkohol 62.
— benzylalkoholacetat 62.
— benzylxanthogensäuremethylester 62.
Methylen-malonsäuredimenthylester 46.
— tetrahydroanthrachinon 1005.
Methyl-eugenol 923.
— fenchol 94.
— fenchylalkohol 94.
— fluorenol 661.
— fluorenylacetat 661.
— fluorenylpentandiol 997.
— fluorphenyläther 169.
— guanidinpikrat 266.
— hexylphenyläthylenglykol 909.
— hydrobenzoin 976, 977.
— hydrochinon 861.
Methyl-hydroxylaminpikrat 279.
— isoamylisopropenylcyclohexenol 108.
— isoborneol 95.
— isobornyläther 89, 91.
— isobutylcyclohexanol 55.
— isobutylphenyläthylenglykol 907.
— isoeugenol 918.
— isofenchol 94.
— isofenchylalkohol 94.
— isohexylbenzylcarbinol 515.
— isonitromethylphenyläther 389.
Methylisopropenyl-benzylcyclohexanol 567.
— cyclohexandiol 758.
— cyclohexanol 69, 70.
— cyclohexenol 102.
Methylisopropyl-acetylenylcyclohexanol 106, 1245.
— acetyltetrahydroinden 109.
— anisol 491.
— benzylcyclohexanol 554.
— bicyclohexanol 76.
— brenzcatechin 900.
— bromessigsäurebornylester 88.
— bromessigsäurementhylester 43.
— butylphenol 515.
— cyclohexandiol 754.
— cyclohexanol 38, 39, 52.
— cyclohexenol 65, 66, 69.
— cyclopentylcarbinol 54.
— hydrochinon 901.
Methylisopropyliden-cyclohexanol 69.
— dekalol 107.
Methylisopropyl-isoamylphenol 516.
— methylbenzylcyclohexanol 555.
— oxobutylcyclohexencarbonsäure 110.
— oxybutylidencyclohexan 98.
— oxyisopropylcyclohexan 57.
— oxyisopropylcyclohexanol 757.
— phenäthylalkohol 512.
— phenäthylcyclohexanol 555.
— phenol 491, 492, 494.
— phenylacetylenylcyclohexanol 622.
— phenyläther 477.
— phenyläthylenglykol 905.
— phenylcyclohexanol 554.
— styrylcyclohexanol 567.
— vinylcyclohexanol 95.
Methyljodcyclohexyläther 14.
Methyl-jodmethylphenyläther 387.
— jodnitromethylphenyläther 391.
— jodphenyläther 198, 199.
— jodphenylsulfid 303.
— jodphenylsulfon 303.
— kresoxypropylketon 378.
— kresoxypropylketoxim 378.
— kresoxypropylketonsemicarbazon 378.
— menthanol 55.
— menthylxanthogenamid 46.
Methylmercapto-äthylbenzol 443.
— anthracen 672.
— benzhydrylnaphthalin 722.
— methylsulfonbenzol 830.
— naphthalin 611.
— naphthol 950.
— phenylfluoren 705.
— phenylmercaptoessigsäure 800, 855.
— phenylselenoglykolsäure 856.
— phenylsulfon 830.
— phenylthioglykolsäure 800, 855.
— tetrahydroacenaphthen 562.
— tetralin 536, 540.
— triphenylcarbinol 1012, 1015.
— triphenylchlormethan 684, 686.
— triphenylmethan 683, 686, 695.
— xylol 461, 465.
Methylmesityläther 483.
Methylmethoxy-acetoxyphenäthylcarbinolacetat 1088.
— methylphenylsulfon 873.
— phenäthyläther 887.
Methylmethoxyphenyl-butandiol 1089.
— buten 545.
— carbinol 886.
— propandiol 1089.
— propanol 899.
— propen 534.
— sulfon 796.
— sulfoxyd 796.
Methyl-methylanthranyläther 678; s. a. 677.
— methylcyclohexyläther 22, 24.
— methylcyclohexylcarbinol 35, 36.
— methylmercaptophenylsulfon 830.
— methylpentenylphenylcarbinol 552.
— naphthohydrochinon 958.

Methyl-naphthohydrochinon-diacetat 958.
— naphthol 615, 616, 618.
— naphtholmethyläther 618.
— naphthyläther 578, 598.
— naphthylcarbinol 619, 620.
— naphthylselendioxyd 590, 614.
— naphthylselenid 590, 614.
— naphthylselenon 590, 614.
— naphthylsulfid 611.
Methylnitro-benzyläther 425.
— benzylsulfon 438, 439, 440.
— dimethylphenyläther 461.
— methoxybenzyläther 880, 884.
— methoxyphenylsulfon 798, 799, 827, 828.
— methoxyphenylsulfoxyd 799.
— methylphenyläther 338, 339, 340, 359, 360, 361, 387, 388, 389.
— oxyphenylsulfon 799.
— phenyläther 209, 214, 220.
— phenylsulfid 304, 309.
— phenylsulfon 304, 308, 309.
— thioguajacol 798.
Methyl-nonylbenzylcarbinol 517.
— nopinol 76.
— nopinol, saures Sulfat 76.
— octenylbenzylcarbinol 554.
— octenylphenylcarbinol 553.
— oktahydroanthrahydrochinon 934.
— oktahydroanthrahydrochinondiacetat 934.
— oktahydroanthranol 565.
Methyloxyäthyl-cyclohexan 35, 36.
— cyclohexanol 752.
— isopropylbenzol 512.
— isopropylcyclohexanol 757.
Methyloxy-allylbenzol 535.
— benzyldiphenyl 699.
— dimethylhexenylcyclohexen 108.
— dimethylphenylpentadien 562.
— dimethylphenylpentan 515.
— isobutylcyclopentanol 756.
— isobutylcyclopentanoldiacetat 756.
Methyloxyisopropyl-benzol 491, 492, 501.
— cyclohexan 39, 52.
— cyclohexandiol 1058.
— cyclohexanol 754, 755.
— cyclohexen 66.
— cyclohexenol 758.
— methylendekahydronaphthalin 110, 1245.
Methyloxymethoxyphenäthylcarbinol 1088.
Methyloxymethyl-benzol 457, 465, 469.
— cyclohexan 28, 30.
— cyclohexanol 752.
— isopropylcyclopentan 54.
— naphthalin 620.
Methyloxy-naphthylsulfid 950.
— pentylbenzol 511.
— phenäthylcarbinol 898.
— phenylbutan 506.
— phenylbutanol 903.
— phenylcyclohexan 551, 552.
— phenylsulfid 796.
— phenylsulfon 796.
— propenylbenzol 534, 535.
— propenylisopropylidencyclohexen, Acetat 514.
— propylbenzol 490, 491.
— propylcyclohexen 65.
Methyl-pentabromphenyläther 197.
— pentachlorphenyläther 183.
— pentenylbenzylcarbinol 552.
— pentenylphenol 547.
— pentenylphenylcarbinol 550.
Methylphenäthyl-äther 446, 449.
— alkohol 477, 478, 479.
— carbinol 486, 487.
— carbinolacetat 487.
— carbinolformiat 487.
— carbinolisovalerianat 487.
— carbinolpropionat 487.
— carbonat 451.
— formal 450.
— sulfid 453.
Methylphenoxypropyl-carbinol 151.
— keton 152.
Methylphenyl-äther 139.
— äthylenglykol 895, 896.
— allylacetat 532.
— allylalkohol 532, 533.
— anthranyläther 711.
— benzhydrol 699.
— benzhydrylcarbinol 700.
— benzylbutandiol 983.
— benzylbutanol 652.
— benzylcarbinol 644.
— benzylpropanol 650.
— butandiol 903, 904.
— butanol 505, 506.
— butenol 545.
— butinol 560.
— butylalkohol 506.
— carbinol 444, 445.
— carbinolurethan 446.
— dihydroanthranol 709.
— diphenylylcarbinol 698.
Methylphenyl-diphenylylcarbinolmethyläther 698.
— fluorenyläther 704.
— heptenol 552.
— hexandiol 907.
— hexanol 513.
— hexenol 550.
— isobutylcarbinol 511.
— isopropyläther 477.
— mercaptoäthylamin 293.
— methoxyphenylbuten 667.
— methoxyphenylcarbinol 972.
— methoxyphenylpropanol 978.
— methoxyphenylpropen 665.
— pentandiol 904.
— pentanol 510, 511.
— phenäthylcarbinol 647, 648.
— propandiol 899, 900.
— propanol 488, 490.
— selenbromjodid 317.
— selendibromid 317.
— selendichlorid 317.
— selendihydroxyd 317.
— selendijodid 317.
— selenoxyd 317.
— selenoxynitrat 317.
— sulfid 287.
— sulfon 287.
— sulfondisulfid 830.
— sulfoxyd 287.
— tolylcarbinol 646.
— tolyltelluroniumhydroxyd 344, 403.
— trimethylenglykol 899, 900.
— trimethylenglykoldiacetat 900.
— triphenylcarbinoläthyläther 727.
— undecanol 517.
— zimtalkohol 666.
Methyl-phloroglucin 1081.
— phloroglucinmethyläther 1081.
— phloroglucintrimethyläther 1081.
— phosphonsäurediphenylester 164.
— pikrat 280.
— pikrinsäure 363.
— propenylphenol 533, 534.
— propenylphenolacetat 533.
Methylpropyl-cyclohexanol 38.
— cyclopropylcarbinol 32.
— isopropylcyclohexanol 57.
— isopropylphenol 514.
— isopropylphenolmethyläther 514.
— oxybenzylcyclohexanol 931.
— oxybenzylcyclohexanoldiacetat 931.

Methylpropyl-phenol 490, 491.
— phenolacetat 491.
— phenyläther 469, 470.
— phenyläthylenglykol 904.
— phenylcarbinol 505.
— phenyltrimethylenglykol 906.
Methyl-pseudocumenyläther 482.
— pyrogallol 1081.
— pyrogalloltrimethyläther 1081.
— resorcin 859, 865, 875.
— styryläther 521.
— styrylcarbinol 532.
— sulfontriphenylcarbinol 1015.
— terpinyläther 69.
— tetraallylcyclohexanol 555.
— tetrabromäthylcyclohexa-nol 36.
— tetrabrommethylphenyl-äther 359.
— tetrabromphenyläther 196.
— tetrachlorphenyläther 182.
— tetrahydroanthrachinon 993.
— tetrahydronaphthol 546.
Methyltetrakisoxymethyl-cyclohexanol 1152.
— cyclohexanolpentaacetat 1152.
Methyl-tetralol 546.
— tetralyläther 537.
— tetralylsulfid 536, 540.
— tetramethylcyclopentyl-carbinol 56.
— tetranitrophenyläther 284.
— tetrapropylcyclohexanol 59.
Methylthio- s. a. Methylmer-capto-.
Methylthio-carbamidsäure-bornylester 87.
— carbamidsäurementhyl-ester 46.
— guajacol 796.
— naphthol 616.
Methylthymyläther 498.
Methyltolyl-äther 328, 351, 375.
— carbinol 477, 478, 479.
— propandiol 904.
— selenetin, Base 402.
— sulfid 393.
— sulfon 393.
Methyl-triäthylanisol 514.
— triäthylphenol 514.
— triallylcyclohexanol 517.
— tribromdimethylphenyl-äther 465.
— tribromjodmethylphenyl-äther 338.
— tribrommethylphenyl-äther 336, 358, 385, 386.
Methyl-tribromnitromethyl-phenyläther 340, 362.
— tribromphenyläther 193, 195.
— trichlordimethylphenyl-äther 460.
— trichlormethylphenyläther 356.
— trichlormethylphenyl-cyclohexadienol 621.
— trichlorphenyläther 179, 180, 181, 182.
— trimethylphenyläther 480, 482, 483.
— trinitromethylphenyl-äther 365.
— trinitrophenyläther 253, 280.
Methyltriphenyl-äthyläther 696, 697.
— allyläther 707.
— butanol 701, 702.
— carbinol 697.
— cyclobutanol 710.
— isopropyläther 700.
— methyläther 689.
— methylsulfid 695.
— propyläther 699.
Methyl-tripropylcyclohexanol 59.
— trisoxymethylcyclohexa-nol 1117.
— trityläther 689.
— tritylsulfid 695.
— veratrol 866.
— verbanol 94.
— vinylcyclohexanol 62.
— xylenyläther 453, 455, 457, 459, 462, 466.
— zimtalkohol 534, 535.
Milchsäurebenzylester 420.
Molybdänsäure-brenzcatechi-nat 774.
— pyrogallolat 1064.
Monooxyverbindungen 3.
Monoresorcylhydrochinon 1128.
Monothio- s. bei Thio-.
Morphol 1002.
Morpholdiacetat 1002.
Muscol 58.
Myristicinol 1093.
Myristicinolmethyläther 1093.
Myristinsäure-benzylester 417.
— menthylester 43.
Myrtenol 104.
Myrtenylacetat 104.
Mytilit 1161.

N.

Naphthalin, Verb. mit Pikrin-säure 259.
Naphthandiol 759.
Naphthanisol 578, 598.
Naphthanthracenpikrat 262.
Naphthensäuren, Alkohol $C_{10}H_{20}O$ aus — 55.
Naphthochinon-cyclohexadien 1005.
— cyclopentadien 1005.
— isopren 993.
Naphthohydrochinon 944, 948.
Naphthohydrochinon-diacetat 945, 949.
— diisoamyläther 949.
— methyläther 945; s. a. 949.
Naphthol 572, 591.
Naphthol-äthyläther 578, 598.
— benzeinanhydrid 1117.
— disulfid 946, 950.
— gelb 586.
— methyläther 578, 598.
— sulfid 946.
Naphthopikrinsäure 587.
Naphthoresorcin 948.
Naphthoxy-äthylchlorvinyl-sulfid 600.
— äthylnaphthoxyvinyl-sulfid 600.
— diacetoxynaphthalin 1094, 1114.
— diäthylaminoisopropyl-alkohol 581, 603.
— dimethylaminoäthan 602.
— essigsäure 580, 602.
— essigsäurebromid 580.
— essigsäurechlorid 580.
— propionsäure 580, 581, 602.
— propionsäureäthylester 602.
— propionsäureamid 580, 581, 602.
— propionsäurechlorid 580, 602.
Naphthyl-acetat 580, 600.
— acetylselenid 591, 614.
— äthanol 619.
— äthylalkohol 619.
— äthylmercaptan 619.
— amingelb 586.
— benzhydryläther 634.
— benzhydrylsulfid 636.
— benzhydrylsulfoxyd 636.
— carbinol 617, 618.
— chloracetat 601.
— chlorbromacetat 601.
— chlorformiat 580.
— cyandisulfid 612.
— cyanselenid 614.
— dichloracetat 601.
— dioxynaphthylsulfon 1095.
Naphthylendithioglykolsäure 952, 955.
Naphthyl-glykolsäure 580, 602.
— hydrobenzoin 1032.
— mercaptan 588, 610.

Naphthylmercapto-diäthyl-aminoäthan 589.
— diphenylmethan 636.
— essigsäure 588, 611.
— naphthol 945.
— propionsäure 588, 612.
— selenacetylaceton 589.
Naphthyl-methylacetat 617.
— milchsäure 580, 602.
— naphthyläther 600.
— oxynaphthylsulfid 945.
— rhodanid 588, 611.
— schwefelrhodanid 612.
— schwefelsäure 581, 603.
— selencyanid 614.
— selenessigsäure 591.
— selenmercaptan 590, 614.
— selenocyanat 614.
— selenoglykolsäure 591.
— selenwasserstoff 590, 614.
— sulfat 581, 603.
— sulfonaceton 611.
— sulfonacetonitril 588, 612.
— sulfonpropionitril 612.
— thioglykolsäure 588, 611.
— thiohydracrylsäure 588, 612.
— thioselenacetylaceton 589.
— trichloracetat 601.
Natrium-aluminiumbenzylat 409.
— borphenolat 169.
— phenolat 137.
— pikrat [illegible].
— styphnat 825.
Neocarvomenthol 39.
Neoergosterin 654.
Neoisocarvomenthol 39.
Neoisomenthol 39, 51.
Neoisopulegol 71.
Neomenthol 39, 50.
Neomenthyl-acetat 50, 51.
— allophanat 50.
— formiat 50.
— propionat 50.
— succinat 50.
Neosynthalinpikrat 276.
Nerolin 598.
Nickel-brenzcatechinat 775.
— phenolat 138.
Nitroacetoxy-anthracen 672.
— dibenzyl 638.
— dihydroantracen 660.
— diphenyläthan 638.
— kresol 869.
— methyltriphenylcarbinol 1017.
— stilben 656, 658.
— styrol 521.
— toluol 338, 339, 359, 360, 361.
— triphenylcarbinol 1014.
Nitroäthoxy-anisol 790, 849.
— benzylacetat 880, 884.
— benzylalkohol 880, 884.
Nitroäthoxy-benzylbromid 340, 390.
— benzylidenfluoren 712.
— brommethylbenzol 340, 390.
— dihydroanethol 894.
— dinaphthyl 712.
— ditolyläthan 648.
— methyldibenzyl 645.
— naphthalin 584, 608.
— phenyltolyläthan 645.
— toluol 338, 360.
Nitro-äthylphenylcarbinol 472.
— allylbrenzcatechindimethyläther 924.
— allylveratrol 924.
— anethol 522, 525.
— anisalkohol 884.
— anisol 209, 214, 220.
— anisylidenfluoren 712.
— asaron 1093.
— benzolsulfensäureimid 308.
Nitrobenzyl-acetat 426.
— alkohol 421.
— dihydroanthranol 709.
— hydroxylamin 426.
Nitrobenzyliden-dinaphthol 1046, 1047.
— dinaphtholdiacetat 1047.
— dinaphtholdimethyläther 1046, 1047.
— dithymol 1021, 1022.
Nitrobenzyl-mercaptan 440.
— naphthyläther 579, 600.
— nitrat 426.
— oxyanisol 791, 792.
— [illegible]
rhodanid [illegible], 442
— [illegible]
— thioschwefelsäure 439, 442.
Nitrobismethylmercapto-benzol 831.
Nitrobrenzcatechin 789, 790.
Nitrobrenzcatechin-diacetat 793.
— dibenzyläther 792.
— dimethyläther 790.
— methyläther 789, 790.
— methylätheracetat 790, 793.
— methylätheräthyläther 790, 793.
— methylätherbenzyläther 791, 792.
— methylätherbutyläther 791.
— methylätherchlorbenzyläther 791, 792.
— methylätherdiäthylaminoäthyläther 793.
— methylätherisopropyläther 791.
— methyläthernitrobenzyläther 792.
Nitrobrenzcatechin-methylätherphenyläther 791.
— methylätherpropyläther 790, 791.
— methyläthyläther 793.
Nitro-bromphenylsulfonmethan 301.
— butyloxyanisol 791, 849.
— butylphenol 488.
— chloräthoxytoluol 339.
— chlorbenzyloxyanisol 791, 792.
Nitrodiacetoxy-benzol 793.
— phenyläthylalkohol 1085.
— phenylpropylalkohol 1086.
— styrol 915.
Nitro-diäthoxybenzylalkohol 1083.
— dibenzhydrylphenol 735.
— dibromnitroäthoxyäthylbenzol 448.
— dibromnitromethoxyäthylbenzol 448.
— dihydroanthranylacetat 660.
— dihydroeugenolmethyläther 893.
— dihydronaphthol 560.
Nitrodimethoxy-allylbenzol 925.
— benzol 822; s. a. 790, 849.
— benzylalkohol 1082.
— benzylidenfluoren 1028.
— benzyloxystyrol 1091.
— carbäthoxyoxystyrol 1091.
— cyclohexanspirodicyclopenten 902.
— dimethyltriphenylmethan 1019.
— heptadecylbenzol 912, 913.
— nitrovinylbenzol 914.
— propylbenzol 893.
— stilben 986, 987, 988.
— styrol 913, 917.
— toluol 867, 868, 869.
Nitro-dimethyldiphenyläther 387, 388.
— dioxydimethyldiisopropyltriphenylmethan 1021, 1022.
— dioxymethyldiphenylsulfon 873.
— dioxystyrol 914.
— dioxytoluol 861, 868.
— dioxytriphenylmethan 1010.
— diphenyläther 210, 214, 222.
— diphenyläthylalkohol 640.
— diphenyldisulfid 306.
— diphenylsulfid 305, 311.
— diphenylsulfon 311.
— dirhodanbenzol 855.
— dithioresorcin-diessigsäure 831.

Nitrodithioresorcin-diessigsäurediphenylester 831.
— dimethyläther 831.
— dipropionsäure 831.
Nitroditolyldiäthyläther 648.
Nitroeugenolmethyläther 924.
Nitroguajacol 789, 790.
Nitroguajacol- s. a. Nitrobrenzcatechinmethyläther-.
Nitroguajacol-acetat 790, 793.
— anisyläther 883.
— methoxybenzyläther 882, 883.
Nitro-hemellitenol 481.
— homobrenzcatechin 868.
— homobrenzcatechinacetat 869.
— homoveratrol 868, 869.
Nitrohydrochinon 848.
Nitrohydrochinon-acetat 850.
— diacetat 850.
— dimethyläther 849.
— methyläther 848, 849.
— methylätheräthyläther 849.
— methylätherbutyläther 849.
— methyläthercarbonsäureäthylester 850.
— methylääthernitrobenzyläther 850.
— methylätherphenyläther 850.
— methylätherpropyläther 849.
— phenyläther 850.
Nitro-isobutylglycerinphenylcyclophosphat 166.
— isoeugenolmethyläther 919.
— isokreosol 868, 869.
— isokreosolacetat 869, 870.
— isopropyloxyanisol 791.
— isopseudocumenol 483.
— kreosol 868, 869.
— kreosolacetat 869, 870.
— kreosolbenzyläther 870.
— kresol 338, 339, 359, 361, 387, 388.
— kresorcin 861.
— kresorcindimethyläther 861.
Nitromethoxy-acetoxystyrol 915.
— acetoxytoluol 869, 870.
— äthoxybenzylalkohol 1083.
— äthoxystyrol 914, 915.
— äthylbenzol 447.
— benzylalkohol 880, 884.
— benzylbromid 390.
— benzylidenfluoren 712.
— benzylnaphthalin 681.
— benzyloxystyrol 915.
— benzyloxytoluol 870.
— brommethylbenzol 390.
Nitromethoxy-cyclohexen 60.
— dihydroanethol 894.
— dihydroanthracen 660.
— dimethoxyphenyläthan 1084, 1085.
— diphenyl 626.
— diphenyläthan 640.
— diphenyläther 791, 850.
— mercaptobenzol 798.
— methoxymethoxystyrol 915.
— methyldibenzyl 645.
— methylmercaptobenzol 798, 827, 828.
— naphthalin 608.
— nitrobenzyloxytoluol 868, 870.
— phenoxytriäthylamin 793.
— phenylmethan 389.
— phenylmethoxybenzyläther 882, 883.
— phenyltolyläthan 645.
— stilben 658, 659.
— stilbendibromid 637.
— styrol 520, 521.
— styroldibromid 444.
— tetrachloräthylbenzol 443.
— thioanisol 827, 828.
— thiophenol 798.
— toluol 338, 339, 340, 359, 360, 361, 387, 388, 389.
— trichlorvinylbenzol 520.
— triphenylcarbinol 1014.
— triphenylchlormethan 686.
— triphenylmethan 685.
— xylol 461.
Nitromethyl-äthylphenol 478.
— bromphenylsulfon 301.
— diacetoxyphenylcarbinol 1085.
— diphenyläther 360, 377.
— diphenylcarbinol 640.
— methoxyphenylcarbinol 886.
— naphthol 618.
Nitromethylphenoxy-essigsäure 338, 360, 387, 389.
— essigsäureäthylester 339, 360, 387, 389.
— essigsäureamid 339, 360, 388, 389.
— essigsäurechlorid 339, 360, 388, 389.
— essigsäuremethylester 339, 360, 387, 389.
Nitromethylphenyl-acetat 338, 339, 359, 360, 361.
— carbinol 447.
— rhodanid 343, 367, 401.
— selencyanid 403.
— selenocyanat 403.
— sulfon 292.
Nitronaphthol 584, 585, 608, 609.
Nitronaphthol-äthyläther 584, 608.
— methyläther 608.
Nitronaphthyl-milchsäure 585, 608.
— oxypropionsäure 585, 608, 609.
— oxypropionsäureäthylester 585, 608, 609.
— oxypropionsäureamid 585, 608, 609.
— oxypropionsäurechlorid 585, 608.
— oxypropionsäuremethylester 585, 609.
— sulfat 585, 609.
Nitronitrobenzyloxyanisol 792.
Nitrooxy-acetoxytoluol 869.
— anisol 822.
— benzylalkohol 880, 882, 884.
— benzylbromid 390.
— benzylchlorid 340.
— benzyldihydroanthracen 709.
— diacetoxyphenylpropan 1086.
— diphenyl 626.
— diphenyläthan 640.
— diphenyläther 850.
— hemellitol 481.
— hydrinden 532.
— hydrochinontrimethyläther 1072.
— methoxystyrol 913, 915.
— methoxytoluol 859, 868, 869.
— methyläthylbenzol 478.
— methylnaphthalin 618.
— methyltriphenylcarbinol 1017.
— methyltriphenylmethan 697.
— naphthalin 584, 585, 608, 609.
— phenylpropan 472.
— propylbenzol 472.
— pseudocumol 483.
— stilben 657, 658.
— tetrahydronaphthalin 535, 539.
— tetralin 535, 539.
— toluol 338, 339, 359, 361, 387, 388.
— triphenylcarbinol 1014.
— xylol 455, 461.
Nitro-pentamethylenbicyclopentendioldimethyläther 902.
— phenäthylalkohol 452.
— phenetol 210, 214, 221.
— phenol 205, 212, 215.
— phenolurethan 224.
— phenoxy-aceton 214, 223.

Nitrophenoxy-acetonoxim 223.
— acetonsemicarbazon 223.
— essigsäure 211, 215, 224.
— essigsäureäthylester 211, 215, 224.
— essigsäureamid 211, 215, 224.
— essigsäurechlorid 211, 215, 224.
— essigsäuremethylester 211, 215, 224.
— malonsäure 224.
— phenyljodidchlorid 222.
— propionsäure 211, 215, 224.
— toluol 360.
Nitrophenyl-acetat 210, 214, 223.
— äthylalkohol 447, 452.
— äthylenchlorhydrin 447.
— benzhydryläther 633.
— benzyläther 412.
— benzyldisulfid 437.
— benzylsulfid 428.
— benzylsulfon 428, 429.
— carbamat 224.
— chloracetat 223.
— chlorbenzhydrylsulfid 636.
— chlorformiat 215.
— cyandisulfid 307.
— dinitrobenzyläther 426.
— dithiochlorid 307.
Nitrophenylenbis-sulfinessigsäure 831.
— sulfonessigsäure 831.
Nitrophenyl-glykolsäure 211, 215, 224.
— mercaptan 303, 308, 309.
Nitrophenylmercapto-acetylaceton 306.
— essigsäure 306, 312.
— naphthol 945, 950.
— propionsäure 306.
— propionsäureäthylester 306.
— propionsäuremethylester 306.
Nitrophenyl-milchsäure 211, 215, 224.
— nitrobenzyläther 425.
— nitrobenzylcarbinol 638.
— nitrobenzylsulfid 440.
— nitrobenzylsulfon 439, 441.
— nitrophenyläthylalkohol 638.
— nitrophenylcarbonat 223.
— oxynaphthylsulfid 945, 950.
— phenäthyläther 450.
— rhodanid 306, 309, 312.
— schwefelamid 308.
— schwefelchlorid 308.
— schwefelrhodanid 307.
— schwefelsäure 211, 215, 225.
Nitrophenyl-selencyanid 321.
— selenessigsäure 321, 322.
— selenocyanat 321.
— selenoglykolsäure 321, 322.
— sulfat 211, 215, 225.
Nitrophenylsulfon-acetonitril 309.
— essigsäure 309.
— methan 292.
— nitrophenylmethan 441; s. a. 439.
— phenylmethan 428, 429.
— phenylpropan 477.
— propionsäure 306.
— propionsäureäthylester 306.
Nitrophenyl-thioglykolsäure 306, 312.
— thiohydracrylsäure 306.
— thiohydroxylamin 308.
— tolyläther 377.
Nitro-phloroglucintrimethyläther 1079.
— propenylanisol 522, 525.
— propenylveratrol 919.
— propyloxyanisol 790, 791, 849.
— propyloxybenzylbromid 390.
— propyloxybrommethylbenzol 390.
— pyrogallol 1070.
— pyrogalloldimethyläther 1069.
— pyrogalloldimethylätheracetat 1070.
— pyrogalloltribenzyläther 1070.
— pyrogalloltrimethyläther 1070.
— resorcin 822.
— resorcindimethyläther 822.
— resorcinmethyläther 822.
— rhodanbenzol 306, 309, 312.
— rhodancyanselenbenzol 856.
— rhodanphenylselencyanid 856.
— rhodantoluol 343, 367, 401.
— saligenin 880.
— saligeninäthyläther 880.
— saligeninäthylätheracetat 880.
— saligenindiäthyläther 880.
— saligenindimethyläther 880.
— saligeninmethyläther 880.
— selenophenol 321.
Nitroso-acetoxynaphthalin 584.
— acetoxynaphthalindichlorid 559.
— dinitroanisol 253.
Nitroso-methylmercaptobenzylalkohol 885.
— naphthol 608.
— naphthylacetat 584.
— oktahydroanthranol 563.
— oxynaphthalin 608.
— oxyoktahydroanthracen 563.
— oxytetrahydroanthracen 642.
— phenol 205.
— tetrahydroanthranol 642.
— triphenylcarbinol 694.
— triphenylcarbinolacetat 694.
Nitrosylphenylmercaptid 296.
Nitro-tetrahydrolaccoldimethyläther 912.
— tetrahydronaphthol 535, 539.
— tetrahydrothitsioldimethyläther 913.
— tetralol 535, 539.
— tetralylacetat 539.
— tetraoxytriphenylmethan 1137.
— thioanisol 304, 309.
— thiobrenzcatechindimethyläther 798.
— thiobrenzcatechinmethyläther 798.
— thioguajacol 798.
— thiophenetol 304, 309.
— thiophenol 303, 308, 309.
— thioresorcindimethyläther 827, 828.
— triacetoxystyrol 1091.
— trimethoxyäthylbenzol 1085.
— trimethoxybenzol 1072; s. a. 1066, 1079.
— trioxystyrol 1091.
— triphenylcarbinol 694.
— triphenylmethoxyphosphordichlorid 694.
— veratrol 790.
— veratrylidenfluoren 1028.
— vinylbrenzcatechin 914.
— vinylbrenzcatechindiacetat 915.
— vinylpyrogallol 1091.
— xylenol 455, 461.
Nonadecenylanisol 556.
Nonadecylanisol 518.
Nonandicarbonsäuredimethylester 46.
Nonyl-anisol 515.
— phenol 515.
— phenolmethyläther 515.
— resorcin 909.
Nopinenglykol 760.
Norcamphenilanaldehydacetat 100.
Noviform 788.

O.

Octadecyl-anisol 518.
— phenol 518.
— phloroglucintrimethyl⸗äther 1091.
Octyloxyessigsäurementhyl⸗ester 47.
Octylresorcin 908.
Ölsäure-benzylester 418.
— phenylester 156.
Önanthsäuretolylester 379.
Oktaacetoxy-dianthranyl 1170.
— terphenyl 1169.
Oktachlorbenzpinakon 1035.
Oktahydro-anthrahydrochi⸗non 933.
— anthrahydrochinondiace⸗tat 934.
— anthranol 563, 564.
— anthranylacetat 563.
— anthrol 563.
— phenanthrenhydrochinon 931.
— phenanthrenhydrochinon⸗diacetat 931.
— phenanthrol 564.
— phenanthrylacetat 564.
— tetralanthranol 622.
Oktamethoxydiphenanthryl 1171.
Oktanthrenol 564.
Oktaoxy-dianthranyl 1170.
— diphenylmethan 1169.
— verbindungen 1169.
Okthracenol 563.
Orcein 876.
Orcin 875, 891.
Orcin-dimethyläther 877.
— methyläther 876, 891.
Ornithinpikrat 278.
Orthoameisensäure-triphenyl-ester 153.
— tritolylester 330, 352, 378.
Orthokieselsäure-tetrabenzyl⸗ester 422.
— tetracyclohexylester 12.
— tetrakisbromphenylester 186.
— tetraphenäthylester 452.
— tetraphenylester 168.
— tetratolylester 382.
Orthophosphorsäure- s. Phos⸗phorsäure-.
Oxalsäure-bischlorxylenyl⸗ester 464.
— bismethylbenzylphenyl⸗ester 641.
— chlordimethylphenylester⸗chlorid 464.
— dimenthylester 44.
— dimethylphenylester⸗chlorid 463, 467.
— dinaphthylester 601.
Oxalsäure-diphenylester 156.
— ditetralylester 548.
— ditolylester 330, 353, 379.
— dixylenylester 463, 467.
— phenylesterchlorid 156.
— tolylesterchlorid 353, 379.
Oxidomenthan 53.
Oxobernsteinsäureäthylester⸗benzylester 421.
Oxodihydrophenanthren 675.
Oxophenoxyacetylbutyro⸗nitril 161.
Oxyacenaphthen 628.
Oxyacetoxy-benzol 783; s. a. 814.
— methoxyphenylpropan 1087.
— naphthalin 957.
— phenanthren 1003.
— toluol 879.
— triphenylmethan 1012.
Oxyäthoxy-allylbenzol 923.
— benzol 780, 814, 840.
— diphenylmethan 965.
— phenanthren 1003.
— phenoxypropan 152.
— phenyläthan 887.
— propenylbenzol 918.
— propylbenzol 892.
— tetraphenylbutin 1048.
— toluol 878.
— xylol 888, 890, 891.
Oxyäthyl-anthryläther 669.
— benzol 442, 443, 444, 448.
— benzyläther 413.
— benzylsulfid 430.
— benzylsulfon 430.
— bromphenyläther 185.
— butylbenzol 511.
— camphanol 760.
— cyclohexan 27.
— cyclopentan 25.
— cyclopenten 62.
— cyclopropan 5.
— cymol 512.
— dibenzyldihydrophen⸗anthren 733.
— dicyclohexyl 98.
— dicyclohexyliden 107.
— dihydroanthracen 666.
— dihydronnaphthalin 561.
— dinitrophenyläther 243.
— dinitrophenylsulfid 315.
— diphenyl 641.
— diphenylbutan 652, 653.
— diphenylmethan 645, 646.
— diphenylpentan 653.
— diphenylpropan 650.
— fluoren 665.
— hexahydroperinaphthin⸗den 565.
— hydrinden 547.
— isopropylbenzol 508.
— mercaptotriphenylmethan 1012.
Oxyäthyl-naphthalin 619, 620.
— naphthyläther 579, 600.
— nitrobenzylsulfid 441.
— nitromethylphenyläther 389.
— nitrophenyläther 210, 222.
— nitrophenylsulfid 305, 309, 311.
— nitrosomethylphenyläther 359.
— nitrosophenyläther 205.
— oxyphenyläther 782.
Oxyäthylphenyl-äther 150.
— butan 511.
— propan 505.
— sulfid 291.
— sulfon 292.
— tolylbutan 654.
Oxyäthyl-tetrahydroace⸗naphthen 564.
— tetrahydronaphthalin 549.
— tetralin 549.
— toluol 477, 478, 479.
— tolyläther 329, 352.
— tolylsulfid 396.
— tolylsulfon 396.
— tolylsulfoxyd 396.
— trityläther 691.
Oxyallobetulin 942.
Oxyallobetulin-acetat 943.
— disäure 940.
— disäureanhydrid 941.
— disäurediäthylester 941.
— disäuredimethylester 941.
— formiat 943.
Oxy-allylbenzol 528, 529, 530.
— allylcyclohexan 62.
— allyldiphenyl 664.
— amylbenzol 506.
— amylphenyläther 151.
— amylphenylsulfid 292.
— amyranon 570.
— amyranonoxim 570.
— amyrin 570.
— amyrinacetat 569, 570.
— anisylnaphthalin 1008.
— anthracen 669, 670.
— anthrahydrochinon 1102.
— anthrahydrochinon⸗dischwefelsäure 1102.
— anthranol 998, 1000.
— benzanthracen 704.
Oxybenzhydryl-anthracen 735.
— fluoren 730.
— naphthalin 721, 722.
— naphthol 1030, 1031.
— tetraphenylmethan 741.
— triphenylmethan 738.
Oxy-benzoanthracen 704.
— benzol 116.
— benzolazooktahydro⸗phenanthren 564.
— benzotrifluorid 355.

Oxybenzyl-acenaphthen 696.
— alkohol 877, 881, 882.
— benzhydryldihydroanthracen 739.
— benzylideninden 723.
— benzylideninden, hexameres 723.
— bicycloheptan 562.
— carvacrolmethyläther 983.
— cyclohexan 551.
— decen 554.
— dihydroanthracen 708, 709.
— fluorenolmethyläther 1024.
— heptan 515.
— hepten 552.
— hexen 550.
Oxybenzyliden-dihydroanthracen 718.
— dithymol 1112.
Oxybenzyl-kresol 972.
— naphthalin 680, 681.
— oktahydroanthracen 680.
— oxydiäthyläther 413.
— oxynaphthalin 956.
— oxyphenyläthylbenzol 1019.
— oxyphenyläthylbenzol, Diacetat 1019.
— oxytoluol 879.
— oxytriphenylmethan 1012, 1013.
— penten 547.
— propan 489.
— valeraldehyd 553.
Oxybis-benzylmercaptopropan 431.
— benzylsulfonpropan 432.
— benzylsulfonpropan, Acetat 432.
— brommethyldiphenyl 641.
— carboxymethylmercaptotoluol 1082.
— chlorphenylmercaptonaphthalin 1096.
— dichlorphenylmercaptonaphthalin 1096.
— methylmercaptonaphthalin 1097.
— oxymethylanisol 1123.
— oxymethyldiphenyl 1100.
— oxymethylphenylpropan 1089—1090.
— tetramethylennaphthalin 668.
— triphenylmethylnaphthalin 742.
Oxy-borneolbisnitrobenzoat 88.
— bromäthylbenzol 444.
— bromallylbenzol 529.
— butanphosphonsäurediphenylester 165.
— butenylbenzol 532, 533.
— butenylcyclohexan 65.
— butenylnaphthalin 641.
Oxybutyl-anisol 898.
— benzol 485, 486, 487, 489, 490.
— benzyläther 414.
— cyclohexan 38.
— cyclopentan 37.
— cyclopenten 62.
— cyclopropan 25.
Oxybutylidenmenthan 98.
Oxybutyl-mercaptobenzol 796.
— oxytoluol 879.
— phenyläther 151.
— phenylsulfid 292.
— phosphonsäurediphenylester 165.
Oxy-camphanyläthylalkohol 760.
— camphen 104.
— chlorbenzhydrylnaphthalin 722.
— chlormethylcyclobutan 4.
— chloroxyäthylbenzol 886.
— chrysofluoren 682.
— cinnamylcinnamylideninden 731
— cumol 476.
— cyclohexenylbenzol 561.
Oxycyclohexyl-acetylen 100.
— benzol 548.
— butan 38.
— cyclohexen 107.
— dekahydronaphthalin 115.
— methoxyphenyläthan 930.
— methoxyphenylpropan 931.
— naphthalin 649.
— oxyphenyläthan 930.
— oxyphenylbutan 931.
— oxyphenylpropan 931.
— tetrahydronaphthalin 565.
Oxy-cyclopentenylbenzol 560.
— cymol 492, 494, 500, 501.
— decylcyclopropan 58.
— dekacyclen 741.
— dekahydronaphthalin 72, 73, 75.
— dekalin 72, 73, 75.
— diäthoxybenzol 1079.
— diäthoxybenzylalkohol 1122.
Oxydiäthyl-benzol 501.
— benzol, Acetat 501.
— dibenzyl 652.
— diphenylpropan 653.
— phenyldihydroanthracen 710.
Oxy-diallylbenzol 561.
— dibenzhydrylbenzol 738.
— dibenzofluoren 719.
— dibenzyl 637.
— dibenzylbenzol 698.
— dibenzylmethan 643.
— dicycloheptyl 98.
— dicyclohexanspiran 93.
Oxy-dicyclohexyl 95, 96.
— dicyclohexyläthan 98.
— dicyclohexylbenzol 567.
— dicyclohexylcyclohexan 116.
— dicyclohexylmethan 97.
— dicyclopentyl 72.
— dihydroanthracen 660.
— dihydrogaleginpikrat 277.
— dihydronaphthalin 559, 560.
— dihydroperibenzanthren 681.
— dihydrotetramethylenanthracen 679.
— diisopropylnaphthalin 621.
— dimercaptobenzol 1074.
— dimercaptonaphthalin 1096.
— dimercaptotoluol 1080, 1081, 1082.
Oxydimethoxy-äthoxyallylbenzol 1124.
— äthoxypropenylbenzol 1123.
— äthylhexahydrophenanthren 1097.
— allylbenzol 1093.
— benzol 1065, 1078.
— benzylalkohol 1122.
— dibenzyl 1099.
— propylbenzol 1086.
— zimtalkohol 1123.
Oxydimethyl-äthylbenzol 501, 502, 503.
— äthylnaphthalin 621.
— allylbenzol 545, 546.
— benzol 453, 455, 457, 458, 462, 466.
— decylbenzol 518.
— diäthylbenzol 512.
— dibenzyl 648.
— dihydroanthracen 666.
— diphenyläther 860, 866.
— diphenylbutan 652.
— diphenylmethan 646, 647.
— diphenylpentan 653.
— diphenylpentin 679.
— diphenylpropan 650, 651.
— diphenylsulfon 873.
— heptenylbenzol 553.
— hexenylbenzol 552.
— hydrozimtalkohol 903.
— isopropyldekahydronaphthalin 99.
— isopropyloktahydronaphthalin 109.
— methylenbicycloheptan 104.
— methylpentadienylbenzol 562.
— methylpentylbenzol 515.
— naphthalin 620.
— octadienylbenzol 565.
— oktahydroanthracen 566.

Oxydimethylpentenylbenzol 550.
Oxydimethylphenyl-butan 511.
— decan 518.
— decen 555.
— decenin 622.
— heptan 515.
— pentan 513.
— penten 550.
— propan 507.
— propen 545, 546.
Oxydimethyl-propenylbenzol 545.
— propylbenzol 507, 508.
— tetrahydroanthracen 649.
— triphenylbutan 702.
— triphenylmethan 700, 701.
— triphenylpropan 701.
Oxydinaphthylsulfid 945.
Oxydioxotetrahydronaphthalin 1096.
Oxydioxyisobutylbenzol 1089.
Oxydiphenyl 623, 624.
Oxydiphenyl-äthan 637, 639, 640.
— äther 841.
— äthylen 659.
— benzol 682.
— benzylbutan 701.
— benzyldihydroanthracen 739.
— butan 647, 648.
— buten 666.
— dihydroanthracen 729, 730.
— hexadecan 654.
— hexan 652.
— hydrinden 708, 1245.
— methan 628, 629, 631.
— naphthalin 719.
— naphthylpropan 723.
— naphthylpropin 729.
— octadecan 654.
— octin 680.
— oxymethylphenylbuten 1025.
— oxyphenylpropen 1024.
— pentan 650, 651, 652, 1245.
— propan 643, 644, 646.
— propen 662, 663.
— propin 677.
— sulfid 796, 827, 852.
— sulfon 852.
— tolylpropan 701.
— tolylpropin 718, 719.
Oxy-diphenylyltriphenylmethan 737.
— dipropylbenzol 511.
— dirhodannaphthalin 1096.
— ditolyläthylen 666.
— divarin 1086.
— dodecylbenzol 517.
— dodekahydronaphthacen 622.
Oxy-fluoren 655.
— hemellitol 479, 480.
— heptylbenzol 513.
— heptylcyclopropan 54, 55.
— heptyltoluol 515.
— hexadecylbenzol 518.
— hexahydrobenzanthren 667.
— hexahydronaphthacen 679.
— hexahydroperibenzanthren 667.
— hexenylbenzol 547.
— hexylbenzol 510.
— hexylcyclohexan 56.
— hexylcyclopropan 37.
— hydrindan 63.
— hydrinden 530, 531.
— hydrochalkol 976.
Oxyhydrochinon 1071.
Oxyhydrochinon-methyläther 1071.
— triacetat 1072.
— trimethyläther 1072.
Oxy-isoamylbenzol 505, 506.
— isoamyldihydroanthracen 668.
— isoamyloxytoluol 879.
— isobutylbenzol 488, 489.
— isohexylbenzol 510.
Oxyisopropyl-benzol 476, 477.
— borneol 761.
— camphanol 761.
— cyclopropan 15.
— dibenzyl 650.
— fluoren 667.
— naphthalin 620.
— phosphonsäurediphenylester 164.
Oxy-kresoxymethylnaphthalin 957.
— kresoxytoluol 860, 866.
— leukoanthrachinondischwefelsäureester 1102.
— menthyläthylalkohol 757.
— mercaptobenzol 827.
— mercaptodinaphthyläther 946.
— mercaptonaphthalin 945, 949, 950, 951, 953, 957.
— mercaptotoluol 881.
— mesitylen 483.
Oxymethoxy-äthoxyallylbenzol 1093.
— äthoxybenzol 1079.
— äthoxypropenylbenzol 1093.
— äthylbenzol 885.
— allylbenzol 920, 921, 923.
— benzol 776, 813, 839.
— benzylalkohol 1083.
— bisoxymethyloxymethoxyphenyltetrahydronaphthalin 1162.
— butenylbenzol 925.
— butylbenzol 898.
Oxymethoxy-chlorbutylbenzol 898.
— cyclohexylcarbinol 1058.
— dibrompropylbenzol 893.
— diisopropylbenzol 906.
— dimethyldiphenyl 973, 974.
— dimethyldiphenylhydrinden 1026.
— dioxypropylbenzol 1123.
— diphenyldihydroanthracen 1041.
— diphenylmethan 963, 964, 965.
— hexylbenzol 904.
— isobutylbenzol 900.
— methyläthyloxymethoxyphenylhydrinden 1132.
— methylbutenylbenzol 928.
— naphthalin 945, 949, 952, 953, 955, 956.
— nitrovinylbenzol 913.
— oxypropylbenzol 1087.
— pentadecylbenzol 911.
— phenanthren 1002.
— phenoxycyanbuttersäureäthylester 818.
— phenoxypropandicarbonsäure 818.
Oxymethoxyphenyl-benzyldihydroanthracen 1042.
— butanol 1088.
— camphan 935.
— dibenzofluoren 1050.
— dioxyphenyläthylen 1132.
— fluoren 1023, 1024.
— propan 895.
— propylalkohol 1087.
— tolyldihydroanthracen 1042.
Oxymethoxy-propenylbenzol 916.
— propylallylbenzol 929.
— propylallylpropenylbenzol 934.
— propylbenzol 892, 895.
— propylpropenylbenzol 929.
— stilben 987.
— styrol 914.
— tetralin 926.
— tetramethyldiphenyl 981.
— toluol 859, 860, 865, 866, 876, 878, 881, 883.
— triphenylcarbinol 1106, 1108.
— triphenylmethan 1010, 1011, 1013.
— vinylhexahydrophenanthren 981.
— xylol 891.
— zimtalkohol 1093.
Oxymethyl-äthoxypropylbenzol 900.
— äthylbenzol 477, 478, 479.
— äthyldibenzyl 650, 651.
— äthyldiphenylpropan 652.

Oxymethyl-allylbenzol 534.
— anthracen 677, 678.
— anthranol 1005.
— benzhydrylbenzol 697.
— benzhydryldihydroanthracen 732.
— benzobenzanthren 720.
— benzylalkohol 888, 889.
— benzyldiphenyl 699.
— benzylhepten 553.
— benzyltrimethylenglykol 1089—1090.
— bicycloheptan 62.
— bismethylbutenylbenzol 566.
— bisoxymethylbenzol 1087.
— butenylbenzol 544, 545.
— butylbenzol 507.
— camphan 94.
— chloroxyäthylisopropylbenzol 906.
— cyclobutan 4.
— cyclobutanol 743.
— cycloheptan 26.
— cyclohexan 24.
— cyclohexanol 751.
— cyclohexen 61.
— cyclohexenylbenzol 562.
Oxymethylcyclohexyl-acetylen 100.
— äthylalkohol 752.
— benzol 551, 552.
— carbinol 752.
— oxymethylphenylpropan 931.
Oxymethyl-cyclooctan 32.
— cyclopentan 15.
— cyclopentanol 750.
— cyclopenten 61.
— cyclopropan 3.
— decenylbenzol 554.
— diäthylbenzol 508, 509.
— diäthyldibenzyl 654.
— diallylbenzol 562.
— dibenzhydrylbenzol 738.
— dibenzyl 644, 645.
— dibenzylbenzol 701.
— dibenzyldihydroanthracen 733.
— dibrompropylbenzol 490.
— dicyclohexyl 97.
— dicyclohexylbenzol 568.
— dicyclohexyliden 107.
Oxymethyldiphenyl 636.
Oxymethyldiphenyl-äther 841.
— butan 650, 651.
— dihydroanthracen 731.
— hexan 653, 654.
— methan 639, 640, 641.
— pentan 652, 653.
— propan 647, 648.
— propen 666.
— sulfid 853.
— sulfon 873.
Oxymethylen-bicycloheptan 100.
— diphenylmethan 659.
Oxymethyl-fluoren 661.
— heptenylbenzol 552.
— hexahydrobenzylalkohol 752.
— hexenylbenzol 550.
— hydrochinonmethyläther 1083.
— isopropenylcyclohexan 72.
— isopropenylcyclohexen 102.
Oxymethylisopropyl-acetylhexahydroinden 109.
— allylbenzol 550.
— benzol 491, 492, 494, 500.
— benzylalkohol 904.
— butylbenzol 515.
Oxymethylisopropyliden-bicyclohexan 105.
— dekahydronaphthalin 107.
Oxymethylisopropyl-isoamylbenzol 516.
— tetraphenylmethan 729.
Oxymethyl-mercaptobenzol 796.
— mercaptotriphenylmethan 1012, 1015.
— methylcyclohexenylhepten 108.
— naphthalin 615, 616, 617, 618.
— nonenylbenzol 553.
— oktahydroanthracen 565.
— okthracen 565.
— oxyisopropylcyclohexen 758.
— oxymethylbenzol 888, 889.
— oxypropylbenzol 900.
— pentenylbenzol 547.
Oxymethylphenyl-butan 505, 506, 507.
— buten 545.
— butin 560.
— dihydroanthracen 709.
— hepten 552.
— hexan 513.
— hexen 550.
— pentan 510, 511.
— penten 547.
— propan 488, 490.
— propen, Äthylkohlensäureester 534.
— rhodanid 863, 874, 877.
— sulfonessigsäure 874.
— undecan 517.
Oxymethyl-phloroglucintrimethyläther 1122.
— propenylbenzol 534.
— propenylbenzol, Äthylkohlensäureester 534.
— propylbenzol 490, 491.
— propylisopropylbenzol 514.
— resorcin 1083.
Oxymethyl-sulfontriphenylmethan 1015.
— tetrahydronaphthalin 546.
— tetralin 546.
— tetraphenylmethan 726, 727.
— triäthylbenzol 514.
— triphenylbutan 702.
— triphenylcarbinol 1017.
— triphenylmethan 697.
Oxynaphthalin 572, 591.
Oxynaphthyl-carbinol 957.
— chloroxynaphthylsulfid 947.
— mercaptonaphthyläther 946.
— rhodanid 946, 950.
Oxy-nonylbenzol 515.
— nonylcyclopropan 57.
— octadecylbenzol 518.
— octylbenzol 515.
— octylcyclopropan 56.
— oktahydroanthracen 563, 564.
— oktahydronaphthacen 668.
— oktahydrophenanthren 564.
— oktanthren 564.
— okthracen 563.
— orcin 1085.
— oxyäthylbenzol 887.
Oxyoxybenzhydryl-naphthalin 1030, 1031.
— tetraphenylmethan 683.
Oxy-oxybutylbenzol 898.
— oxyisoamylbenzol 903.
— oxymethylnaphthalin 957.
— oxypropylbenzol 895.
— pentaphenyläthan 737.
— pentenylbenzol 544.
— pentylbenzol 503, 504, 505.
— pentylbenzol, Methyläther 503.
— pentylcyclohexan 55.
— pentylcyclopropan 32.
— phenäthylalkohol 887.
— phenäthylbromid 444.
— phenanthren 674, 675.
Oxyphenoxy-acetylcrotonsäurenitril 161.
— cyanbuttersäureäthylester 160.
— diphenylmethan 965.
— essigsäure 784.
— pentan 151.
— phenanthren 1003.
— phenylpropan 896.
— propylbenzol 896.
— triphenylmethan 1012.
— xylol 888, 891.
Oxyphenyl-acetylenylheptan 564.
— anthracen 711.
— benzhydryldihydroanthracen 739.

Oxyphenyl-benzylbutan 650.
— benzylcarbinol 967.
— benzyldihydroanthracen 731.
— bisdibromoxyphenylallylalkohol 1141.
— bisoxyphenylallylalkohol 1141.
— bisoxyphenylpropenol 1141.
— butan 485, 486, 487, 488.
— butanol 898.
— buten 532, 533.
— buten, Äthylkohlensäureester 532.
— butin 559.
— cyclohexan 548.
— cyclohexen 561.
— cyclopentan 546.
— cyclopenten 560.
— decen 553.
— dekahydronaphthalin 566.
— dekalin 566.
— diäthyläther 887.
— dibenzofluoren 735.
— dibenzyldihydroanthracen 740.
— dicyclohexyl 567.
— dihydroanthracen 706.
— dinaphthylcarbinol 1047.
— dioxyphenyläther 1128.
— diphenylyläthan 698.
— dodecan 517.
— fluoren 704.
— heptan 513.
— hepten 550.
— hexadecan 518.
— hexan 510.
— hexen 547.
— hydrinden 664.
— mercaptan 827.
— mercaptopropionsäure 798.
— naphthyldihydroanthracen 737.
— nonan 515.
— octadecan 518.
— octan 515.
— pentan 503, 504, 505, 506.
— pentanol 903.
— penten 544.
— phenäthyläther 781.
— propan 470, 472, 475, 477.
— propen 525, 529, 530.
— propin 558.
— propylalkohol 895.
— rhodanid 854.
— sulfonstyrol 916.
— sulfontetrahydronaphthalin 926.
— sulfontoluol 873.
— thiohydracrylsäure 798.
— tolyläthan 645, 646.
— tolyldihydroanthracen 731.
— tolylhexan 654.
— tolylpropan 648.
Oxyphenyltolylpropen 665.
Oxypropenyl-benzol 522, 523, 525.
— benzol, Äthylkohlensäureester 525.
— diphenyl 664.
Oxypropinylbenzol 558.
Oxypropyl-benzol 469, 470, 472, 475.
— benzyläther 414.
— benzylalkohol 900.
— benzylsulfid 431.
— bromphenyläther 186.
— camphanol 760.
— cyclohexan 33, 34.
— cyclopentan 31.
— dinitrophenyläther 244.
— diphenyl 647.
— isopropylbenzol 511.
— naphthyläther 580, 600.
— nitrophenylsulfid 311.
— oxytoluol 879.
— phenyläther 151.
— phenyldihydroanthracen 710.
— phenylsulfid 292.
— propenylbenzol 547.
— toluol 490. 491.
— tolyläther 329, 352, 377.
Oxy-pseudocumol 482, 483.
— rhodancymol 901.
— rhodantoluol 863, 874, 877.
— stilben 656, 657.
— styrol, Derivate 519, 520, 521, 522.
— tetrahydroacenaphthen 561.
— tetrahydroanthracen 641, 642.
— tetrahydronaphthalin 535, 536, 541, 543.
— tetrahydrophenanthren 642.
— tetralin 535, 536, 541, 543.
— tetramethoxydibenzylmethan 1153.
— tetramethylbenzol 503.
— tetramethyloxymethylpentenyldekahydronaphthalin 763.
— tetramethylphenylnonadiin 653.
Oxytetraphenyl-äthan 726.
— butan 728.
— hexan 729.
— methan 724.
— pentadien 735.
— propan 728.
— propen 730.
Oxytetraphthen 561.
Oxythiophenol 827.
Oxytoluol 322, 344, 368, 403.
Oxytolyl-heptan 515.
— hydrinden 666.
— pentan 511.
Oxytolyl-propan 490, 491, 492, 501.
— propen 534, 535.
— sulfon 862, 874, 877.
— sulfontoluol 873.
Oxy-triäthylbenzol 512.
— triallylbenzol 621.
— tribenzhydrylbenzol 741.
— tribenzyldihydroanthracen 740.
— trichloroxyäthylbenzol 886.
— tridecylcyclopenten 100.
— trimercaptobenzol 1120.
— trimercaptonaphthalin 1125.
— trimercaptotoluol 1122.
— trimercaptotriphenylmethan 1139.
— trimethoxybenzol 1118.
— trimethoxydiphenyl 1128.
Oxytrimethyl-äthylbenzol 509.
— benzol 479, 480, 482, 483.
— bisoxymethylbenzol 1090.
Oxytrimethylentetrahydroanthracen 667.
Oxytrimethyl-tetrahydronaphthalin 552.
— tetralin 552.
— triphenylmethan 701.
Oxytriphenyl-äthan 696.
— äthylen 706.
— benzylbutan 728.
— benzylpropan 728.
— butan 701.
— carbinol 1011, 1013.
— chlormethan 683.
— dihydroanthracen 739.
— hexan 702.
— hydrinden 731, 1037.
— inden 734.
— methan 682, 684, 686.
— methyl 702.
— methylnaphthalin 736.
— pentadiin 724.
— pentan 702.
— propan 699, 700.
— propen 706, 707, 708.
— propin 712.
Oxy-trismethylmercaptonaphthalin 1125.
— trispikrylmercaptonaphthalin 1125.
— trithiophloroglucin 1120.
— tritylchlorid 683.
— undecylcyclopenten 99.
Oxverbindungen s. Monooxyverbindungen, Dioxyverbindungen usw.
Oxyvinylbenzol, Derivate 519, 520, 521, 522.
Oxyxylol 453, 455, 457, 458, 462, 465, 466, 469.

P.

Palmitinsäure-benzylester 417.
— menthylester 43.
— phenylester 155.
Paltreubylalkohol 570, 572.
Patschulialkohol 115.
Pelargonsäurebornylester 84.
Pentaacetoxynaphthalin 1152.
Pentabrom-anisol 197.
— benzylalkohol 424.
— dioxytrimethoxydiphenyläther 1120.
— naphthol 583.
— oxynaphthalin 583.
— phenetol 198.
— phenol 197.
— trimethoxydiacetoxydiphenyläther 1120.
— trismethoxyphenylbenzol 1114.
Pentachlor-anisol 183.
— phenol 182.
Pentadecenylresorcin 931.
Pentadecyl-brenzcatechin 911.
— diphenylcarbinol 654.
— diphenylcarbinol, Chromsäureester 654.
— guajacol 911.
— resorcin 911.
— resorcindiacetat 911.
Pentamethoxy-äthylbenzhydrol 1162.
— äthylbenzhydrolacetat 1162.
— äthylbenzhydrolmethyläther 1162.
— äthyldiphenylmethan 1154.
— benzhydrylchlorid 1153.
— dibenzylmethan 1153.
— diphenylpropan 1154.
— methyldibenzyl 1154.
— methylstilben 1155.
— triphenylcarbinol 1165.
— triphenylchlormethan 1156.
— tritylchlorid 1156.
Pentamethyl-bicycloheptandiol 760.
— cyclohexadienol 106.
— diphenylsulfon 482, 484.
Pentamethylen-bicyclopentendiol 902.
— glykoldiphenyläther 151.
Pentanitro-diphenyläther 253, 282.
— phenol 284.
Pentaoxy-äthyldiphenylmethanpentamethyläther 1153.
— methylnaphthalin 1152.
— naphthalinpentaacetat 1152.
— verbindungen 1151.
Pentaphenpikrat 262.
Pentaphenyl-äthylalkohol 737.
— cyclopentadienol 740.
— cyclopentandiol 1053.
— cyclopentanol 740.
Pentaphenylendiorthophosphat 786.
Pentaphenylorthophosphat 166.
Pentenylphenyläther 147.
Pentyl- s. a. Amyl-.
Pentyl-anisol 503.
— diphenylcarbinol 652, 653.
— resorcin 902.
Perhydro-benzhydrol 97.
— triphenylcarbinol 116.
Perillaalkohol 102.
Pertit 253.
Phenäthoxy-aceton 451.
— acetonitril 452.
— essigsäure 452.
— essigsäuremethylester 452.
— methyldimethylphenyläther 459.
Phenäthyl-acetat 446, 451.
— acetylformal 450.
— äthylenglykol 899.
— alkohol 444, 448.
— allophanat 452.
— benzhydrylcarbinol 701.
— borneol 567.
— butyrat 451.
— camphanol 567.
— carbamat 446.
— chloracetat 451.
— chlorformiat 452.
— glykolsäure 452.
— isobutyrat 451.
— isovalerianat 451.
— kresol 645.
— menthanol 555.
— mercaptan 445, 448.
— mercaptoessigsäure 453.
— mercaptoessigsäurechlorid 453.
— naphthylformal 580.
— phloroglucin 1099.
— phloroglucindiacetat 1099.
— phloroglucintriacetat 1099.
— resorcin 966.
— thioglykolsäure 453.
— triphenylcarbinol 728.
— valerianat 451.
— xylenylformal 459.
Phenanthren, Verb. mit Pikrinsäure 261.
Phenanthrenhydrochinon 1002.
Phenanthrenhydrochinonacetat 1003.
— äthyläther 1003.
— äthyläthertrityläther 1004.
— diacetat 1003.
— dimethyläther 1003.
Phenanthrenhydrochinonmethyläther 1002.
— methyläthertrityläther 1004.
— phenyläther 1003.
Phenanthrol 674, 675.
Phenanthron 675.
Phenetol 142.
Phenetyl- s. Äthoxyphenyl-.
Phenol 116; Vorkommen und Bildung 116; Darstellung 117; physikal. Eigenschaften 118; chemisches Verhalten 124; biochemisches Verhalten 134; Verwendung, Analytisches 135; additionelle Verbindungen und Salze 137; funktionelle Derivate 139 bis 169; Substitutionsprodukte 169—284.
Phenolate 137.
Phenol-cumarein 1141.
— cumareindiacetat 1141.
— cumareintrimethyläther 1141.
— hydrat 137.
— phthalol 1110.
— pikrat 262.
Phenoxy-acetaldehyd 152.
— acetaldehyddiäthylacetal 152.
— acetaminocrotonsäureäthylester 158.
— acetaminocrotonsäurenitril 158.
— acetessigsäureäthylester 161.
— acetessigsäureäthylestercyanhydrin 160.
— acetiminobuttersäureäthylester 158.
— acetiminobutyronitril 158.
— acetonitril 158.
— acetylchlorid 158.
— acetylcyanaceton 161.
— acetyldiacetonitril 162.
— acetylmalonsäuredimethylester 162.
Phenoxyäthyl-alkohol 150.
— bromid 145.
— butylcarbonat 150.
— chlorid 144.
— cholinjodid 163.
— malonsäure 160.
— malonsäurediäthylester 160.
— methoxyphenyläther 782, 842.
— oxyphenyläther 782, 842.
Phenoxy-benzhydrol 965.
— benzhydrylchlorid 630.
— butandicarbonsäure 160.
— buten 147.
— buttersäure 158.

Phenoxy-buttersäureäthylester 159.
— buttersäureazid 159.
— buttersäurehydrazid 159.
— butylalkohol 151.
— butylamin 162.
— butylbromid 146.
— butylbrommalonsäure 160.
— butylchlorid 145.
— butyljodid 146.
— butylmalonsäure 160.
— butylmalonsäurediäthylester 160.
— butyronitril 159.
— capronsäure 159.
— crotonsäure 159.
— dichlorphosphin 165.
Phenoxydimethylamino-buttersäureäthylester 163.
— butylalkohol 163.
— butylalkoholhydroxymethylat 163.
Phenoxy-diphenylchlormethan 630.
— essigsäure 157.
— essigsäureäthylester 157.
— essigsäurechlorid 158.
— essigsäurenitril 158.
— hydrinden 530.
— magnesiumbromid 138.
— magnesiumjodid 138.
— malonsäuredimenthylester 159.
Phenoxymethyl-acetylen 148.
— benzyläther 414.
— benzylalkohol 888, 891.
— benzylbromid 457, 469.
— buten 147.
— cyclopropan 147.
— naphthalin 617, 618.
— penten 147.
— phenäthyläther 450.
— phenylpropyläther 476.
Phenoxy-naphthalin 579, 599.
— oxotetrahydrodiazphospholium 167.
— pentandicarbonsäure 160.
— pentandicarbonsäurediäthylester 160.
— penten 147.
— phenanthroxyl 1004.
— phenyljodidchlorid 199.
— phosphoroxydichlorid 166.
— phosphortetrachlorid 167.
— propandicarbonsäure 160.
— propen 147.
— propin 148.
— propionsäure 158.
— propionsäureäthylester 158.
— propionsäureamid 158.
Phenoxypropyl-alkohol 151.
— amin 162.
— benzol 475.
Phenoxypropyl-bromid 145.
— chlorid 145.
— cyanid 159.
— malonsäure 160.
— malonsäurediäthylester 160.
— methoxyphenyläther 782, 842.
— oxyphenyläther 782, 842.
— tetramethylendiamin 162.
Phenoxy-silicumtrichlorid 169.
— styrol 521.
— thiodihydrodiazphospholium 168.
— trichlormonosilan 169.
— trimethylstannan 169.
— triphenylcarbinol 1012.
— triphenylmethan 684, 690.
— valeriansäure 159.
— vinylbenzol 521.
Phenyl-acenaphthenylcarbinol 696.
— acetat 153.
— acetonylsulfon 292.
— acetoxystyrylsulfon 916.
— acetylendirhodanid 916.
— acetylenglykol 916.
Phenylacetylenyl-bismethoxyphenylacetylenylcarbinol 1116.
— borneol 653.
— dinaphthylcarbinol 737.
— heptanol 564.
— menthanol 622.
Phenyl-acetylsulfid 292.
— acrylat 156.
— äthandiol 887.
— äthanol 444, 448.
— äther 148.
— äthoxyphenylbenzylcarbinol 1016.
Phenyläthyl- s. a. Äthylphenyl-, Phenäthyl-.
Phenyl-äthylalkohol 444, 448.
— äthylendirhodanid 888.
— äthylenglykol 887.
— äthylenglykoläthyläther 887.
— äthylenglykoldiäthyläther 888.
— äthylguajacylformal 783.
— äthylmercaptan 445, 448.
— äthylphenylcarbinol 646.
— allophanat 157.
— allylalkohol 525, 529.
— allylkresol 666.
— allylmercaptan 528.
— allylphenol 664.
— amylalkohol 505.
— anisyläthylen 662.
— anisylideninden 720.
— anthranol 711.
— anthranylacetat 711.
— apoisoborneol 564.
— apoisoborneolacetat 565.
Phenyl-apoisoborneolformiat 565.
— benzhydrol 696.
Phenylbenzhydryl-äther 633.
— dihydroanthranol 739.
— sulfid 635.
— sulfon 635.
— sulfoxyd 635.
Phenylbenzyl-äther 411.
— äthylenglykol 976.
— äthylenglykolacetat 976.
— äthylenglykolmethyläther 976.
— alkohol 636.
— butandiol 981, 982.
— butanol 650.
— carbinol 637, 638.
— carbinolacetat 638.
— dihydroanthranol 731.
— diphenylylcarbinol 727.
— diphenylylcarbinolbenzyläther 727.
— dithiourethan 636.
— formal 414.
— mercaptan 636.
— pentandiol 983.
— sulfid 428.
— sulfon 428.
— sulfoxyd 428.
Phenylbiphenylenmethylcarbonat 704.
Phenylbisdiphenylylcarbinol 737.
Phenylbismethoxyphenyläthylalkohol 1110.
— äthylen 1024.
— äthylenglykol 1140.
— allylalkohol 1113.
Phenyl-bisoxynaphthylcarbinol, Anhydrid 1117.
— bisoxynaphthylmethan 1045.
— bisoxyphenylnaphthylmethan 1050.
— bisphenylacetylenylcarbinol 724.
— borneol 566.
— brassidat 156.
— brenzcatechin 961.
— brommethylbenzyläther 457, 469.
— bromphenylcarbinol 635.
— bromphenylnaphthylcarbinol 722.
— butandiol 899.
— butanol 485, 486, 487, 488.
— butenol 532, 533.
— butinol 559.
— butylalkohol 487, 488, 489.
— butylcarbamat 486.
— butyloxyphenylbenzylcarbinol 1016.
— butyrat 155.
— camphanol 566.
— camphenilol 564.

Phenyl-carbamat 157.
— chloracetat 154.
— chlorbenzhydrylsulfid 636.
— chlorformiat 157.
— chlorphenylallylacetat 663.
— chlorphenylcarbinol 634.
— chlorphenylpropylalkohol 644.
— chlorpropionat 155.
— cinnamyläther 527.
— cyandisulfid 295.
— cyanselenid 319.
— cyclohexadiendiol 958.
— cyclohexandiol 929, 930.
— cyclohexandiolacetat 930.
— cyclohexanol 547, 548.
— cyclohexanolacetat 548.
— cyclopentandiol 928.
— cyclopentanol 546.
— decenol 553.
— diacetoxystyrylsulfon 1092.
— dibenzocycloheptatriendiol 1029.
— dibenzofluorenol 735.
— dibenzyläthylenglykol 1020.
— dibenzylcarbinol 699.
— dibenzyldihydroanthranol 740.
— dibromphenylcarbinol 635.
— dichloracetat 154.
— difluorenylcarbinol 740.
— dihydroanthranol 706.
— dihydroresorcin 958.
Phenyldimethoxy-äthoxyphenylcarbinol 1129.
— benzhydrylcarbinol 1110.
— benzhydrylsulfid 1099.
— phenylnaphthylmethan 1030.
— styrylsulfon 1092.
— tritylcarbinol 1115.
Phenyl-dimethylphenylnaphthylcarbinolmethyläther 723.
— dinaphthofluorenol 735.
— dinaphthylcarbinol 735.
— dinaphthylmethylacetat 735.
— dinaphthylphosphat 603.
— dinaphthylpropinol 737.
— dioxyphenyläthan 966.
— dioxyphenylpropan 975.
— dioxystyrylsulfon 1092.
— diphenylencarbinol 704.
— diphenylenorthophosphat 785.
— diphenylylcarbinol 696.
— dithiokohlensäurechlorid 292.
— dithymylmethan 1021.
— ditolyläthylenglykol 1021.
— ditolyläthylenglykolacetat 1021.
Phenyl-ditolylcarbinol 700, 701.
— ditolylthiophosphat 382.
— elaidat 156.
Phenylenäthylphosphat 785.
Phenylenbis-benzylsulfoxyd 830.
— chlorcarbonat 817, 844.
— chlorformiat 844.
— dinitrophenylsulfid 830.
— methylsulfid 829.
— methylsulfon 800, 830.
— methylsulfoxyd 829, 854.
— nitrophenylsulfid 830.
— sulfonessigsäure 830.
— thioglykolsäure 855.
Phenylen-dichlorformiat 817.
— dimercaptan 799, 829, 854.
— dirhodanid 854.
— disulfid, polymeres 854.
— methylphosphat 785.
— orthophosphat 786.
— oxyphenylphosphit 785.
— phosphit 785.
— selenothiodiglykolsäure 856.
Phenyl-erucat 156.
— fenchol 566.
— fluorenol 704.
— fluorenolsulfinsäure 704.
— fluorenylsulfid 656.
— formiat 153.
— glycerin 1087.
— glycerintriacetat 1087.
— glykolborsäure 887.
— glykolsäure 157.
— heptandiol 906.
— heptanol 513.
— heptenol 550.
— heptylalkohol 513.
— hexandiol 905.
— hexanol 510.
— hexenol 547.
— hexylalkohol 510.
— hydracrylsäure 158.
— hydrindyläther 530.
— hydrocinnamyläther 475.
— isoborneol 566.
— isoborneolacetat 566.
— isobutylacetat 490.
— isobutylalkohol 490.
— isopropylalkohol 472, 477.
— isopropylnitrophenylsulfon 477.
— jodphenylcarbinol 635.
— menthanol 554.
— mercaptan 284.
Phenylmercapto-acetaminopropionsäure 294.
— äthylalkohol 291.
— amylalkohol 292.
— buttersäure 293.
— butylalkohol 292.
— diäthylaminoäthan 293.
— diphenylmethan 635.
Phenylmercapto-essigsäure 293.
— fluoren 656.
— hydrochinondiacetat 1073.
— methylaminoäthan 293.
— propionsäure 293.
— propylalkohol 292.
— quecksilberchlorid 286.
— triphenylmethan 695.
Phenyl-mercaptursäure 294.
— mesitylsulfon 484.
— methoxybenzylsulfon 882.
— methoxybutandiol 1100.
— methoxydiäthoxyphenylcarbinol 1129.
Phenylmethoxyphenyl-äthan 639.
— äthylalkohol 967, 972.
— äthylen 659.
— äthylenglykol 1099, 1100.
— äthylenglykoldiacetat 1100.
— benzylcarbinol 1016.
— butylalkohol 978.
— hexen 667.
— isopropylalkohol 977.
— naphthylbrommethan 721.
— naphthylcarbinol 1031.
— naphthylchlormethan 720.
— naphthylmethan 720.
— naphthylmethyl 724.
— propan 645.
— propanol 976, 977.
— propen 662, 663, 1245.
— propylalkohol 976.
Phenyl-methylbenzylsulfid 448.
— methylbenzylsulfon 448.
— methyldiphenylylcarbinol 699.
— milchsäure 158.
Phenylnaphthyl-äther 579, 599.
— carbinol 681.
— dihydroanthranol 737.
— diphenylylcarbinol 736.
— diphenylylcarbinolmethyläther 736.
— disulfid 612.
— methyläther 617, 618.
— phenylbromphenylnaphthylmethylphenylmethyl, Peroxyd 742.
— sulfon 588.
— tolylphenylcarbinol 737.
Phenyl-nitrobenzyläther 425.
— nitrobenzylsulfid 440.
— nitrobenzylsulfon 438, 439, 441.
— nitrophenylcarbonat 211, 223.
— nonandiol 909.
— nonanol 515.
— octandiol 908
— octanol 515.

Phenyl-oleat 156.
— oxybenzyläthylen 662.
— oxybenzylsulfon 882.
— oxymethylphenylpropen 665, 666.
— oxyphenäthylcarbinol 976.
Phenyloxyphenyl-äthan 637, 639.
— äthylalkohol 967.
— äthylen 656, 657.
— äthylenäther 782.
— fluoren 729.
— naphthylcarbinol 1031.
— propan 643, 645.
— propanol 977.
— propen 662, 664.
— propylalkohol 976, 977.
— trimethylenäther 782.
Phenyl-oxystyrylsulfon 916.
— oxytetralylsulfon 926.
— palmitat 155.
— pentandiol 902, 903.
— pentanol 503, 504, 505, 506.
— penten 506.
— pentenol 544.
Phenylphenäthyl-äther 450.
— amylalkohol 653.
— carbinol 643, 644.
— carbinolacetat 643.
— carbinolformiat 643.
— carbonat 452.
— formal 450.
— sulfid 448, 453.
— sulfon 448, 453.
Phenyl-phenol 623, 624.
— phenylacetylenylcarbinol 677.
— phenylacetylenylnaphthylcarbinol 729.
— phenylpropyläther 475.
— phenylpropylformal 476.
— phosphat 165.
— phosphorsäure 165.
— propandiol 895, 896.
— propanol 470, 472, 475, 477.
— propantriol 1087.
— propargylalkohol 558.
— propenol 525, 529, 530.
— propinol 558.
Phenylpropyl-acetat 471.
— äthylenglykol 902, 903.
— alkohol 475, 477.
— butyrat 476.
— carbamat 471.
Phenylpropylenglykol 895, 896.
Phenylpropyl-isobutyrat 476.
— mercaptoessigsäure 476.
— mercaptoessigsäurechlorid 476.
— oxyacetaldehyd 476.
— oxyacetaldehyddiäthylacetal 476.
Phenylpropyl-oxyacetaldehydsemicarbazon 476.
— oxyphenylbenzylcarbinol 1016.
— phenylformal 476.
— phloroglucin 1100.
— resorcin 975.
— thioglykolsäure 476.
Phenyl-pseudocumenylsulfon 482.
— rhodanid 292.
— schwefelbromid 296.
— schwefelchlorid 295.
— schwefelrhodanid 295.
— schwefelsäure 163.
— selenat 164.
— selenbromid 319.
— selencyanid 319.
— selenessigsäure 319.
— selenmercaptan 317.
— selenocyanat 319.
— selenoglykolsäure 319.
— selenoglykolsäuredibromid 319.
— selensäure 164.
— stearat 155.
— styrylcarbinol 662.
— sulfat 163.
— sulfid 289; s. a. Diphenylsulfid.
— sulfinessigsäure 293.
— sulfinhydrochinondiacetat 1073.
Phenylsulfon-acetamid 293.
— aceton 292.
— acetonitril 293.
— äthylalkohol 292.
— chlorphenylsulfonaceton 297.
— chlorphenylsulfonacetonsemicarbazon 297.
— essigsäure 293.
— essigsäureäthylester 293.
— hydrochinon 1072.
— hydrochinondiacetat 1073.
— kresol 873.
— mesitylen 484.
— nitromethan 292.
— nitrophenylmethan 441; s. a. 438, 439.
— oxyphenylmethan 882.
— pseudocumol 482.
— tetralol 926.
Phenylsulfoxyd- s. a. Phenylsulfin-.
Phenyl-sulfoxydessigsäure 293.
— tartronsäuredimenthylester 159.
— tetrahydrothebenol 1113.
— tetralylsulfon 540.
— thioglykolsäure 293.
— thiohydracrylsäure 293.
— thiohypobromit 296.
— thiohypochlorit 295.
Phenyl-thionitrit 296.
— thionylglykolsäure 293.
— thiophenol 628.
Phenyltolyl-äthanol 645, 646.
— äther 329, 377.
— äthylalkohol 645, 646.
— allylacetat 665.
— allylalkohol 665.
— carbinol 640, 641.
— dihydroanthranol 731.
— diphenylylcarbinoläthyläther 727.
— hexanol 654.
— naphthylcarbinol 723.
— naphthylcarbinolmethyläther 723.
— phenylacetylenylcarbinol 718.
— propanol 648.
— propenol 665.
— propylalkohol 648.
— selenid 401.
— seleniddibromid 402.
— selenoxyd 402.
— sulfid 394.
— sulfon 395.
— sulfoxyd 394.
— tellurid 344.
— telluriddibromid 344.
— telluriddichlorid 344.
— telluriddijodid 344.
— telluroxyd 344.
Phenyl-trichloracetat 154.
— trimethylenglykol 895.
— trimethylenglykoldiacetat 896.
— trinitronaphthyläther 610.
— trioxyphenylpropan 1100.
— triphenylcarbinol 725.
— triphenylmethylsulfid 695.
— triphenylmethylsulfidtetrajodid 695.
— trityläther 690.
— tritylcarbinol 726.
— urethan 157.
Phenylvinyl- s. a. Styryl-.
Phenyl-vinylalkohol 521.
— vinylchlorphenyläther 521.
— zimtalkohol 663.
Phloroglucid 1078.
Phloroglucin 1075.
Phloroglucin-diäthyläther 1079.
— dimethyläther 1078.
— methyläther 1078.
— methylätheräthyläther 1079.
— triacetat 1079.
— triäthyläther 1079.
— tricarbonsäuretrimethylester 1079.
— trimethyläther 1078.
Phosphorigsäurebromtriphenylmethylesterdichlorid 694.

Phosphorigsäure-chlortriphenylmethylesterdichlorid 694.
— diphenylesterchlorid 165.
— diphenylnaphthylmethylesterdichlorid 721, 723.
— diphenyltolylmethylesterdichlorid 698.
— ditolylesterchlorid 331, 354.
— ditolylestertriphenylmethylester 693.
— nitrotriphenylmethylesterdichlorid 694.
— oxyphenylesterphenylenester 785.
— phenylenesterchlorid 785.
— phenylesterdichlorid 165.
— tolylesterdichlorid 331, 354.
— trimenthylester 49.
— triphenylester 164.
— triphenylmethylesterdichlorid 693.
— tritolylester 331, 354, 381.
Phosphorsäure-äthylesterphenylenester 785.
— benzylester 422.
— bisbromphenylester 186.
— bischlorphenylester 172, 177.
— bischlorphenylesterchlorid 178.
— bisdikresoxyisopropylester 378.
— bisdiphenoxyisopropylester 152.
— bistrichlormethylphenylester 357.
— bistrichlorphenylesterchlorid 181.
— bornylester 85, 86, 87.
— bromphenylester 186.
— chlorphenylester 177.
— chlorphenylesterdichlorid 178.
— dibenzylester 422.
— dikresoxyisopropylester 330, 378.
— dinaphthylenester 1027.
— dinaphthylenesterchlorid 1027.
— diphenoxyisopropylester 152.
— diphenylester 165.
— diphenylesterchlorid 166.
— menthylesterdiphenylester 167.
— methylesterphenylenester 785.
— phenylenesterchlorid 786.
— phenylester 165.
— phenylesteräthylendiamid 167.
Phosphorsäurephenylesterdichlorid 166.
— dihydrazid 167.
— dinaphthylester 603.
— nitrooxymethyltrimethylenester 166.
— tetrabromphenylenester 789.
— tetrachlorid 167.
Phosphorsäure-tolylesteräthylendiamid 382.
— tolylesterdichlorid 382.
— trimenthylester 49.
— trinaphthylester 603.
— triphenylester 166.
— triphenylesterdichlorid 167.
— trischlorphenylester 178.
— trisdichlormethylphenylester 333.
— trismethoxyphenylester 786.
— tristrichlormethylphenylester 357.
— tritolylester 331, 381.
Physalien 1026.
Phytinsäure 1160.
Picamar 1086.
Pikrate von anorganischen Basen 262.
— von organischen Basen 265.
— von Kohlenwasserstoffen 259.
Pikratopentamminkobaltpikrat 265.
Pikrinsäure 253.
Pikrinsäure, Salze 262.
Pikrinsäure-äthyläther 281.
— allyläther 281.
— dinitrophenyläther 282.
— isoamyläther 281.
— methyläther 280.
— nitrophenyläther 282.
— trinitrophenyläther 282.
Pikryl-acetat 282.
— isothioharnstoff 317.
— mercaptohydrochinondisulfid 1120.
Pimanthren-pikrat 261.
— styphnat 825.
Pimelinsäure-dimenthylester 45.
— menthylester 45.
Pinandiol 759.
Pinen-glykol 760.
— hydrat 76.
— hydrat, saures Sulfat 76.
Pinit 1157.
Pinocampheol 76.
Pinocamphylxanthogensäuremethylester 76.
Pinocarveol 104, 1245.
Pinocarveolbromid, dimeres 104.
Pinocarveolhydrat 759.
Pinocarvylacetat 104.
Pinol-hydrat 758.
— hydratdichlorid 755.
Piperitol 65.
Polybenzyl 409.
Polydibromphenylenoxyd 193.
Pontigenin 1132.
Praseopikrat 265.
Pregnandiol 912.
Propandisulfonsäurediphenylester 163.
Propargyl-bromphenyläther 185.
— phenyläther 148.
Propenylanisol 522, 523.
Propenylbrenzcatechin-äthyläther 918.
— methyläther 916.
— methylätheräthyläther 918.
— methylätheroxyäthyläther 919.
Propenyl-cyclohexylcarbinol 65.
— guajacol 916.
— kresol 534.
— phenol 522, 523.
— phenol, polymeres 523.
— phenyläther 147.
— phenylcarbinol 533.
— resorcindimethyläther 919.
— veratrol 918.
— xylenol 545.
— xylenolallyläther 546.
— xylenolmethyläther 545.
Propinyl- s. Propargyl-.
Propionsäure-benzylester 416.
— bornylester 85.
— isobornylester 91.
— thymylester 499.
— tolylester 330, 353.
Propionyloxy-diphenyl 623.
— triphenylpropin 714.
— xylol 459.
Propyl-allylguajacol 929.
— aminpikrat 269.
— benzyläther 410.
— brenzcatechin 892.
— bromcyclohexyläther 13.
— bromphenylcarbinol 486.
— butylcyclopropylcarbinol 56.
— butylphenyläthylenglykol 909.
— carvacrol 514.
— chlorphenyläther 176.
— cyclohexanol 32, 33.
— cyclohexanol, Isovalerianat 33; saures Succinat 33.
— cyclohexyläther 9.
— cyclopentanol 30, 31.
— cyclopentanol, Allophanat 30; saures Succinat 31.

Propyl-diphenyläthylenglykol 982.
— diphenylcarbinol 648.
Propylen-diamindipikrat 275.
— glykoldiphenyläther 151.
Propyl-guajacol 892.
— hexylcyclopropylcarbinol 58.
— hydrobenzoin 982.
— isobutylcyclopropylcarbinol 56.
— kresol 490, 491.
— kresolacetat 491.
— menthanol 57.
— methoxyphenyläther 815; s. a. 780, 840.
— methoxyphenyläthylenglykol 1089.
— nitrophenyläther 221.
— nitrophenylsulfid 305, 310.
— nitrophenylsulfon 305, 310.
— nitropropyloxybenzyläther 880.
Propyloxy-benzylalkohol 879.
— essigsäurementhylester 47.
— phenylstilben 705.
— styrol 521, 522.
— triphenylmethan 690.
— triphenylpropin 713.
— vinylbenzol 521, 522.
Propylpentylcyclopropylcarbinol 57.
Propylphenäthyl-äther 450.
— carbinol 510.
— carbinolacetat 510.
— carbinolformiat 510.
— carbinolpropionat 510.
Propylphenol 469.
Propylphenyl-äther 145.
— äthylenglykol 902.
— benzyläthylenglykol 983.
— carbinol 485, 486.
— carbinolurethan 486.
— dihydroanthranol 710.
— hexandiol 909.
— methylmercaptan 485.
— pentandiol 908.
— sulfid 288.
Propyl-propenylguajacol 929.
— pyrogallol 1086.
— pyrogalloldimethyläther 1086.
— pyrogalloltrimethyläther 1086.
— resorcin 892, 893.
— styryläther 522.
— tetramethylcyclopentylcarbinol 57.
— thymol 514.
— thymolmethyläther 514.
— tolylsulfid 394.
— tolylsulfon 394.
— trityläther 690.
— xylenol 508.
— xylenolallyläther 508.
Protocatechualkohol 1083.
Pseudocholesterin 557.
Pseudocumenol 482.
Pseudocumenol-äthyläther 482.
— methyläther 482.
— sulfid 897.
Pseudocumenoxyessigsäure 482.
Pseudocumenyl-acetat 482.
— allophanat 482.
— carbamat 482.
— chloracetat 482.
Pseudojononacetat 514.
Pulegomenthol 50.
Purpurogallin 1065.
Pyranthren, Stellungsbezeichnung 1053 Anm.
Pyren, Verb. mit Pikrinsäure 262.
Pyrethrol 556.
Pyrogallit 1058.
Pyrogallochinon 1065.
Pyrogallol 1059.
Pyrogallol-acetat 1066.
— äthyläther 1066.
— benzein 1065.
— dimethyläther 1065.
— dimethylätheracetat 1066.
— dimethylätherchloracetat 1066.
— essigsäure 1066.
— methyläther 1065.
— methylätherdiacetat 1066.
— triacetat 1066.
— tribenzyläther 1066.
— trimethyläther 1066.
Pyrogallylnaphthohydrochinon 1156.
Pyrophosphorsäure-dinaphthylester 581.
— diphenylenester 785.
— diphenylester 165.
— ditolylester 331, 354.

Q.

Quebrachit 1157.
Quebrachit-pentaacetat 1157.
— pentaisovalerianat 1157.
— pentalaurinat 1157.
— pentapalmitat 1157.
— pentaphosphorsäure 1157.
Quecksilber-chloridbrenzcatechinat 771.
— pikrat 264.
— styphnat 826.
— thiophenolat 286.
Quercit 1151.

R.

Resorcin 802.
Resorcin-acetat 817.
— äthyläther 814.
Resorcin-aminobutyläther 818.
— bisaminobutyläther 818.
— bisamylaminopropyläther 818.
— bisbromäthyläther 814.
— bisbrompropyläther 815.
— bischloracetat 817.
— biscyanpropyläther 817.
— bisjodpropyläther 815.
— bisoxyäthyläther 816.
— bisoxypropyläther 816.
— bromäthyläther 814.
— brompropylätherallyläther 815.
— diacetat 817.
— diäthyläther 814.
— diallyläther 815.
— dibutyrat 817.
— dicapronat 817.
— dicarbonsäuredichlorid 817.
— diessigsäure 817.
— diglykolsäure 817.
— dimethyläther 813.
— dipropionat 817.
— dipropyläther 815.
— isoamyläther 815.
Resorcinmethyläther 813.
Resorcinmethyläther-äthyläther 814.
— allyläther 815.
— benzyläther 815.
— essigsäureäthylester 817.
— oxyäthyläther 815.
— phenyläther 815.
— propyläther 815.
Resorcit 746.
Resorcyl-hydrochinon 1128.
— naphtohydrochinon 1136.
Reten-pikrat 262.
— styphnat 825.
Rhapontigenin 1132.
Rhapontigenintriacetat 1132.
Rhodan-anthracen 672.
— benzol 292.
— cyanselenbenzol 856.
— kresol 863, 874, 877.
— methylisopropylphenol 901.
— naphthalin 588, 611.
— naphthol 946, 950.
— naphtholmethyläther 946.
— phenol 854.
— phenylselencyanid 856.
— thymol 901.
— toluol 342, 398.
— triphenylmethan 695.
Rhodinylphenäthylcarbonat
Rohsantalol 517.
Rubidiumpikrat 263.
Rubixanthin 710.
Rufol 998.

S.

Sabinol 103.
Sabinol-nitrosochlorid 103.
— sulfonsäure 103.
Safroeugenol 923.
Safroeugenolmethyläther 923.
Sagrotan 464.
Salicylalkohol 877.
Salicylidendithymol 1111.
Saligenin 877.
Saligenin-acetat 879.
— äthyläther 878.
— benzyläther 879.
— butyläther 879.
— diacetat 879.
— isoamyläther 879.
— methyläther 878.
— propyläther 879.
Salireton 879.
Salpetersäure-dichlormethylchinitrol 332.
— dichlornitromethylchinitrol 333.
— tetrabrommethylchinitrol 337.
— tetrachlormethylchinitrol 333.
— tribrommethylchinitrol 335, 336.
— trichlormethylchinitrol 333.
Salvia Sclarea, Sesquiterpenalkohol aus — 112.
Santalol 517.
Santenglykol 758.
Santenol 64.
Sapotalinstyphnat 825.
Sappanin 1128.
Sarkosinäthylesterpikrat 277.
Schwefelsäure-bornylester 85, 86.
— bromphenylester 186.
— carvacrylester 494.
— chlorphenylester 174, 177.
— dibrommethylphenylester 358.
— ditolylester 354.
— methoxyallylphenylester 924.
— methoxypropenylphenylester 919.
— methylcyclohexylester 22.
— naphthoxyäthylester 600.
— naphthylester 581, 603.
— nitronaphthylester 585, 609.
— nitrophenylester 211, 215, 225.
— phenylester 163.
— tolylester 331, 354, 381.
Schwefelschwarz 241.
Schwefligsäure-diphenylester 163.
— phenylenester 784.
Schwefligsäure-phenylfluorenylester 704.
— triphenylmethylester 693.
Sclareol 763—764.
Scyllit 1160.
Scyllithexaacetat 1161.
Sebacinsäure-dimenthylester 45.
— menthylester 45.
Seleno-essigsäurenaphthylester 591, 614.
— naphthol 590, 614.
— phenol 317.
Selensäurephenylester 164.
Sequoyit 1159.
Sequoyitpentaacetat 1159.
Sesquicamphenol 113.
Sesquiterpenalkohole 108, 516, 517.
Sextol 8.
Shimose 253.
Silber-pikrat 263.
— styphnat 826.
Silicium-tetraguajacolat 787.
— tetraphenolat 168.
Sinomenol 1134.
Sinomenol-diacetat 1135.
— dimethyläther 1134.
Sipalin AOM und MOM 19.
Sitostantriol 1091.
Sitosterin 557.
Sobrerol 758.
Sobreroldichlorid 755.
Sorbinsäurenitrobenzylester 426.
Spermidinpikrat 275.
Sperminpikrat 275.
Stearinsäure-benzylester 418.
— menthylester 43.
— phenylester 155.
Steinkohlenurteer, Dioxyverb. $C_8H_{10}O_2$ aus — 891.
Stigmasterin 568.
Stilben, Verbindungen mit Pikrinsäure 261.
Stilbendiol 988.
Stilbendiol-diacetat 989.
— dimethyläther 989.
— kalium 989.
Stilbendirhodanid 970.
Stycerin 1087.
Stycerintriacetat 1087.
Styphnate 825.
Styphninsäure 825.
Styphninsäure-dimethyläther 826.
— methyläther 826.
Styroldirhodanid 888.
Styrolenalkohol 887.
Styryl-borneol 622.
— menthanol 567.
Suberol 16.
Suberonpinakon 761.
Suberylacetat 16.
Sulfatase 164.
Sulfhydryl- s. Mercapto-.
Synthalinpikrat 275.
Syringaalkohol 1122.
Syringenin 1123.
Syringenin, polymeres 1123.

T.

Tanacetylalkohol 76.
Tellurophenol 322.
Terephthalalkohol 891.
Teresantalol 106.
Terpin 754, 755.
Terpindiacetat 755.
Terpinenol 65.
Terpinenolnitrosochlorid 65.
Terpineol 66, 67, 69.
Terpineolnitrosochlorid 66, 67, 69.
Terpinhydrat 754.
Terpinyl-acetat 66, 67, 69.
— acetatnitrosochlorid 69.
— butyrat 66, 67.
— formiat 66, 69.
— isobutyrat 67.
— propionat 67.
— valerianat 67.
Tetraacetoxy-äthyldiphenyl 1130.
— anthracen 1133, 1134.
— benzol 1118, 1121.
— cymol 1123.
— dianthranyl 1149.
— dianthryl 1149.
— dibenzoanthracen 1142.
— dimethyldiphenyl 1131.
— dinaphthyl 1141, 1142.
— diphenyl 1128, 1129.
— diphenylstilben 1144.
— naphthalin 1125, 1127.
— terphenyl 1137.
Tetraacetyldianthrahydrochinon 1149.
Tetraacetylschleimsäure-dicarvacrylester 494.
— dieugenylester 924.
— dimenthylester 48.
— dithymylester 499.
— santalylester 517.
Tetraäthoxydiäthyldiphenylstilben 1146.
Tetraäthyl-ammoniumpikrat 268.
— ammoniumstyphnat 826.
— truxilldiol 997.
Tetraallylcyclohexanol 555.
Tetraanisyl- s. a. Tetrakismethoxyphenyl-.
Tetraanisyltruxilldiol 1167.
Tetrabenzylorthosilicat 422.
Tetrabrom-acetoxynaphthalin 607.
— acetoxytoluol 337, 386.
— äthoxytoluol 359.

Tetrabrom-äthylanisol 444.
— anisol 196.
— benzpinakon 1036.
— brenzcatechin 788.
— brenzcatechindimethyläther 788.
— dinitrodioxytriphenylmethan 1011.
— dioxydimethyldiphenylsulfon 874.
— dioxydiphenyl 963.
— dioxynaphthalin 955.
Tetrabromdioxytetramethyl-dibenzyläther 897.
— dibenzylsulfid 897.
— diphenylmethan 983.
Tetrabrom-diphenyltrisulfid 302.
— hydrochinon 848.
— hydrochinondimethyläther 848.
— jodphenol 202.
— kresol 337, 358, 386.
— methoxynaphthalin 607.
— methoxytoluol 359, 386.
— methyläthylcyclohexanol 36.
— methylchinitrol 337, 359, 386.
— naphthol 607.
— naphtholacetat 607.
— naphtholmethyläther 607.
— nitroanisol 236.
— nitrodiacetoxytriphenylmethan 1010.
— nitrodioxytriphenylmethan 1010.
— nitrophenol 236.
— oxyanisol 821.
— oxyhemellitol 481.
— oxymethoxytoluol 861.
— oxynaphthalin 607.
— oxytoluol 337, 358, 386.
— oxytolylsulfon 874.
— phenol 196.
— phenolcumarein 1141.
— phenylacetat 196.
— resorcin 821.
— resorcinmethyläther 821.
— tetrakismethoxyphenylbutan 1143.
— tetraoxydiphenyl 1128.
— tetraphenyldipropyläther 644.
— veratrol 788.
Tetracarbäthoxydimercaptoresorcin 1121.
Tetrachlor-anisol 182.
— benzpinakon 1035.
— brenzcatechin 787.
— bromanisol 188.
— bromphenol 188.
— cyclohexandiol 749.
— dinitrodiphenyldisulfid 314.
Tetrachlor-dioxydiphenyläther 1072.
— diphenyldisulfid 299.
— diphenylsulfon 299.
— diphenyltrisulfid 299.
— hydrochinon 846.
— hydrochinondimethyläther 846.
— jodanisol 201.
— kresol 333, 384.
— methoxypropylbenzol 470.
— methylchinitrol 384.
— nitroanisol 232.
— nitrodiphenyläther 230.
— nitrophenol 232.
— oxytoluol 333, 384.
— oxyxylol 454.
— phenol 182.
— resorcin 819.
— tetrakisäthoxyphenylbutan 1143.
— tetrakismethoxyphenylbutan 1143.
— trismethylmercaptotriphenylmethan 1105.
— xylenol 454.
Tetracyclohexyl-äthylenglykol 913.
— orthosilicat 12.
Tetradecylbrenzcatechin 911.
Tetraguajacchinon 778.
Tetrahydro-anisol 59.
— anthrachinon 992.
— anthrahydrochinon 975.
— anthranol 642.
— anthrol 641.
— anthrolacetat 642.
— benzylalkohol 61.
— carveol 39.
— echinopanacol 114.
— elemol 58.
— kresol 61.
— laccol 912.
— laccoldimethyläther 912.
— naphthalindiol 926.
— naphthochinon 933.
— naphthohydrochinon 926.
— naphthol 535, 536, 541, 543, 544.
Tetrahydronaphthyl- s. Tetralyl-.
Tetrahydro-phenanthrol 642.
— phenetol 60, 61.
— phenol 59, 60, 61.
— tetralanthranol 668.
— thionaphthol 536, 540.
— thitsiol 912.
— thitsioldimethyläther 912.
— urushiol 911.
— urushioldimethyläther 911.
— urushiolmethyläther 911.
— urushiolmethylätheracetat 911.
Tetraisoamylammoniumpikrat 272.
Tetrakisäthoxymethylphenyläthylen 1146.
Tetrakisäthoxyphenyl-äthylen 1144.
— butadien 1147.
— butan 1143.
— butatrien 1148.
— butatrien, dimeres 1148.
Tetrakis-benzylmercaptoäthan 432.
— benzylsulfonäthan 432.
— benzylsulfonpropan 433.
— bromphenyläthylenglykol 1036.
— bromphenylorthosilicat 186.
— chlorphenyläthylenglykol 1035.
— dichlorphenyläthylenglykol 1035.
— diphenylyläthylenglykol 1057.
— methoxymethylphenyläthylen 1146.
Tetrakismethoxyphenyl-äthylen 1144.
— äthylenglykoldiperchlorat 1166.
— butadien 1146.
— butan 1143.
— butatrien 1147.
— butatrien, dimeres 1148.
— butin 1146.
Tetrakis-oxymethylcyclohexanol 1151.
— oxymethylcyclohexanolpentaacetat 1151.
— oxyphenyläthylen 1144.
— oxyphenyläthylenglykoldiperchlorat 1166.
— phenylacetylenyläthylenglykol 1054.
— phenylacetylenyltetramethylenglykol 1054.
— phenylmercaptohydrazin 296.
Tetralindiol s. Dioxytetralin.
Tetralinpinakon 1007.
Tetralol 535, 536, 541, 543, 544.
Tetralyl-acetat 538.
— äthylalkohol 549.
— carbamat 538.
— carbinol 546.
— mercaptoessigsäure 536, 540.
— mercaptopropionsäure 536 541.
— oxyacetaldehyd 538.
— oxyacetaldehyddiäthylacetal 538.
— oxyacetaldehydsemicarbazon 538.
— oxyaceton 538.

Tetralyl-oxyacetonsemicarbazon 538.
— thioglykolsäure 536, 540.
Tetramethoxy-acetoxyanthracen 1155.
— äthoxydibenzylmethan 1154.
— äthylphenanthren 1136.
— anthracen 1133.
— anthranylacetat 1155.
— benzhydrol 1153.
— benzol 1118, 1119.
— diäthoxydiphenyldisulfid 1121.
— dihydroanthracen 1132.
— dimethyldiphenyl 1130.
— dinaphthyl 1142.
— diphenyl 1128, 1129.
— diphenyldisulfid 1073.
— diphenyltellurdichlorid 1074.
— ditolyl 1131.
— naphthalin 1127.
— phenanthren 1134.
— tetraacetoxydiphenanthryl 1171.
— tetraäthoxydiphenanthryl 1171.
— tetraphenylmethan 1143.
— triphenylcarbinol 1156.
— triphenylchlormethan 1137.
— tritylchlorid 1137.
— vinylphenanthren 1136.
Tetramethyl-äthylcyclohexadienol 107.
— ammoniumpikrat 266.
— anthrapinakon 1050.
— benzpinakon 1039.
— bicycloheptandiol 760.
— bicycloheptanol 94, 95.
— cyclohexadienol 102, 103.
— cyclohexanol 53.
Tetramethylcyclopentyl-äthylenglykol 757.
— äthylenglykoldiacetat 757.
— benzylcarbinol 554.
— benzylcarbinolacetat 555.
— carbinol 54.
— phenylcarbinol 554.
Tetramethyl-dioxyäthylcyclopentan 757.
— diphenyläther 463.
— diphenylcyclohexadiendiol 1008.
— diphenylcyclohexadiendioldiacetat 1008.
— diphenylsulfon 461, 482, 484.
Tetramethylen-bistriphenylcarbinol 1056.
— glykolbenzyläther 414.
— glykoldiphenyläther 151.
— glykolphenyläther 151.
— oktahydroanthranol 622.
Tetramethyl-hydrochinon 902.
— oxyäthylcyclopentan 56.
— oxybenzylcyclopentan 554.
— oxybutylcyclopentan 57.
— oxymethylcyclopentan 54.
— oxyphenyläthylcyclopentan 554.
— phenol 503.
— phenylnonadiinol 653.
— xylylenglykol 906.
Tetranitro-acetoxynaphthalin 587.
— anisol 284.
— diäthoxydiphenyl 963.
— dimethoxydiphenyl 960, 963.
Tetranitrodimethyldiphenyläther 392.
— disulfid 367.
— sulfid 367.
— sulfon 401.
— sulfoxyd 367.
Tetranitro-dinaphthyldisulfid 590.
— dinaphthylsulfid 589.
— dioxydimethyldiphenyl 973.
— dioxydiphenyl 960, 963.
— diphenyläther 243, 282.
— diphenyldisulfid 316.
— diphenylselenid 322.
— diphenylsulfid 315.
— dirhodanbenzerythren 963, 1033.
— dirhodanquaterphenyl 1033.
— naphthylacetat 587.
— phenol 284.
— tetramethyldiphenyläther 465.
Tetraoxy-anthracen 1133, 1134.
— benzol 1120.
— bisoxyphenylbenzol 1164.
— bispikrylmercaptodiphenyldisulfid 1120.
— cymol 1123.
— dianthranyl 1149.
— dianthron 1166.
— dianthryl 1149.
— dibenzoanthracen 1142.
— dibenzyl 1129.
— dimethyldiphenyl 1130, 1131.
— dimethyldiphenyldimethyläther 1130, 1131.
— dimethyldiphenyltetramethyläther 1130, 1131.
— dinaphthyl 1141, 1142.
— diphenyl 1127, 1128, 1129.
— diphenylstilben 1144.
— ditolyl 1130, 1131.
— methylanthracen 1135.
Tetraoxy-methyldiphenylmethan 1130.
— methylenoktahydroindens 1117—1118.
— methylisopropylbenzol 1123.
— methylnaphthalin 1127.
— methylxanthyliumchlorid 1076.
— naphthalin 1125, 1126, 1127.
— pentacen 1142.
— terphenyl 1137.
— tetrahydrodicyclopentadien 1117—1118.
— tetramethoxydiphenanthryl 1170.
— tetraphenyläthylen 1144.
— tetraphenylbutan 1144.
— tetraphenylhexin 1147.
— triphenylmethan 1139.
— undecylbenzol 1123.
Tetraoxyverbindungen 1117.
Tetraphenäthylorthosilicat 452.
Tetraphenetyl- s. a. Tetrakisäthoxyphenyl-.
Tetraphenetyltruxilldiol 1167.
Tetraphenoxymonosilan 168.
Tetraphenyl-äthylalkohol 726.
— äthylenglykol 1034.
— äthylenglykoldiphenyläther 1034.
— allylalkohol 730.
— allylperchlorat 730.
— benzpinakon 1057.
— benzylcyclopentadienol 740.
— bisbenzyloxynaphthyläthan 724.
— bisbenzyloxyphenyläthan 703.
— bisdimethoxyphenyläthan 1022, 1023.
— bismethoxynaphthyläthan 724.
— bismethoxyphenyläthan 703.
— bisoxybenzylbutan 1055.
— bisoxynaphthyläthan 724.
— bisoxyphenyläthan 702.
— butandiol 1037, 1038.
— butanol 728.
— butantetrol 1144.
— butendiol 1042.
— butendioldiäthyläther 1043.
— butindiol 1047.
— cyclopentandiol 1044.
— decandiol 1040.
— dekamethylenglykol 1040.
— diäthylenglykol 972.
— divinyläther 660.
— erythrit 1144.
— hexanol 729.

Tetraphenyl-hexintetrol 1147.
— hexintetroltriacetat 1147.
— nonamethylenglykol 1039.
— nonandiol 1039.
— octandiol 1039.
— oktamethylenglykol 1039.
— orthosilicat 168.
— pentadienol 735.
— propanol 728.
— propenol 730.
— propylalkohol 728.
— tetramethylenglykol 1037, 1038.
— truxilldiol 1056.
— xylylenglykol 1052.
Tetraphthol 561.
Tetraphthyläthylalkohol 564.
Tetrapropyl-ammonium-pikrat 270.
— cyclohexanol 59.
Tetrathiophosphorsäuretri-tolylester 400.
Tetratolyl-äthandiol 1039.
— äthylenglykol 1039.
— butindiol 1049.
— orthosilicat 382.
— pinakol 1039.
— thiophen 457, 465.
— truxilldiol 1056.
Thalliumphenolat 137.
Thioäthylenglykol-benzyl-äther 430.
— dinitrophenyläther 315.
— nitrobenzyläther 441.
— nitrophenyläther 305, 309, 311.
— phenyläther 291.
— tolyläther 396.
Thioanisol 287.
Thiobenzhydrol 635.
Thiobenzylpseudosemicarba-zinocarbonsäurethio-benzylester 435.
Thiobrenzcatechin-äthyl-äther 796.
— butyläther 796.
— dimethyläther 796.
— methyläther 796.
Thiocarbamidsäure-benzhy-drylester 634.
— benzylester 420.
— bornylester 84, 86.
— menthylester 46.
— methylbornylester 95.
— nitrobenzylester 441.
Thiocyansäurenitrobenzyl-ester 439, 442.
Thiodiglykoldibenzyläther 413.
Thioessigsäure-benzylester 416, 434.
— phenylester 155, 292.
— tolylester 353, 379, 398.
Thioguajacol 796.
Thiohydrochinon-äthyläther 852.
— methyläther 852.
— methylätheräthyläther 852.
Thiokohlensäure-äthylester-naphthylester 601.
— äthylesternitrophenyl-ester 306.
— dinaphthylester 601.
— diphenylester 157.
Thiokresol 342, 365, 392.
Thiokresolmethyläther 393.
Thiolresorcin 806.
Thionaphthohydrochinon 949.
Thionaphthol 588, 610.
Thionyl-brenzcatechin 784.
— dioxyanthracen 998, 999.
— dioxynaphthalin 954.
Thioorthokieselsäurephenyl-estertrichlorid 296.
Thiophenetol 287.
Thiophenol 284.
Thiophosphorsäure-diphenyl-esterchlorid 167.
— diphenylesterhydrazid 168.
— diphenylestertolylester 382.
— ditolylesteramid 382.
— ditolylesterchlorid 354, 382.
— phenylenesterchlorid 786.
— phenylesteräthylendiamid 168.
— phenylesterdichlorid 167.
— phenylesterdihydrazid 168.
— phenylesterditolylester 382.
— tolylesterdiamid 382.
— tolylesterdichlorid 354, 382.
— tolylesterdihydrazid 382.
— triphenylester 167.
— tritolylester 354, 382.
Thiopikrinsäure 316.
Thiopropionsäurebenzylester 417.
Thioresorcin 827.
Thioresorcinmethyläther 827.
Thiosaligenin 881.
Thiosalpetrigsäuretriphenyl-methylester 696.
Thioschwefelsäure-anthranyl-ester 673.
— benzylester 438.
— dioxynaphthylester 1095.
— dioxyphenylester 1073.
— nitrobenzylester 439, 442.
Thiotetralol 536, 540.
Thiotrimethylenglykolbenzyl-äther 432.
Thioxylenol 468.
Thitsiol 937.
Thitsioldimethyläther 937.
Thujopsis dolabrata, Sesqui-terpenalkohol aus — 516.
Thujylalkohol 76.
Thymohydrochinon 901.
Thymohydrochinon-diacetat 901.
— dimethyläther 901.
Thymol 494.
Thymol-äthyläther 498.
— methyläther 498.
Thymotal 499.
Thymotinalkohol 904.
Thymoxyessigsäure 499.
Thymyl-acetat 499.
— benzhydryläther 634.
— bromacetat 499.
— butyrat 499.
— caprylat 499.
— glykolsäure 499.
— isovalerianat 499.
— propionat 499.
Tolandirhodanid 989.
Toluhydrochinon 861.
Toluhydrochinondimethyl-äther 862.
Toluolsulfensäurechlorid 400.
Toluylenhydrat 638.
Tolyl-acetat 330, 352, 378.
— acetonylsulfid 398.
— acetonylsulfon 398.
— acetoxybenzyläther 883.
— acetoxystyrylsulfon 916.
— acetylsulfid 398.
— äthanol 477, 478, 479.
Tolyläthyl- s. a. Methyl-phenäthyl-.
Tolyl-äthylalkohol 478, 479; s. a. 477.
— allophanat 353, 380.
— allylalkohol 534, 535.
— amylalkohol 511.
— amylalkoholacetat 511.
— anthranylacetat 718.
— anthranyldisulfid 673.
— benzhydrol 699.
— benzhydryläther 633.
— benzyläther 412.
— benzylcarbinol 645.
— benzylsulfid 429.
— benzylsulfoxyd 429.
— bromacetat 379.
— bromisobutyrat 353.
— brompropionat 379.
— butyrat 379.
— capronat 379.
— caprylat 379.
— carbamat 330, 353, 380.
— carbinol 457, 465, 469.
— chloracetat 330, 353, 378.
— chlorformiat 380.
— cinnamyläther 527.
— crotonat 379.
— cyanselenid 343, 402.

Tolyl-diacetoxystyrylsulfon 1092.
— dichloracetat 378.
— dimethoxystyrylsulfon 1092.
— dioxystyrylsulfon 1092.
— diphenyltolylmethylsulfid 698.
— diphenylylcarbinol 699.
— glykolsäure 331, 353, 380.
— heptanol 515.
— hydracrylsäure 354, 380.
— isobutyrat 330, 353.
— mercaptan 342, 365, 392.
Tolylmercapto-acetaldehydditolylmercaptal 397.
— aceton 398.
— acetylaceton 398.
— äthylalkohol 396.
— äthylenbistolylsulfon 397.
— äthyltolylsulfon 396.
— bistolylsulfonäthan 397.
— buttersäure 399.
— diäthylaminoäthan 366.
— dioxopentan 398.
— diphenyltolylmethan 698.
— essigsäure 342, 366, 398.
— magnesiumhalogenide 393.
— naphthol 945, 950.
— propionsäure 399.
— thioessigsäuretolylester 399.
— tolylsulfonäthan 396.
— tolylsulfonäthylen 396.
— triäthylamin 366.
— vinyltolylsulfon 396.
Tolyl-mesitylsulfon 484.
— naphthyldiphenylylcarbinolmethyläther 737.
— naphthylmethyläther 617, 618.
— naphthylsulfon 588, 611.
— nitrobenzyläther 425, 426.
— nitrobenzylsulfon 439, 440, 441.
— önanthat 379.
Tolyloxy- s. a. Kresoxy-.
Tolyloxy-naphthylsulfid 945, 950.
— oxotetrahydrodiazphospholium 382.
— styrylsulfon 916.
Tolyl-pentanol 511.
— phenäthylformal 450.
— phenol 636.
— propandiol 900.
— propanol 490, 491.
— propenol 534, 535.
— propionat 330, 353.
— propylenglykol 900.
— pseudocumenylsulfon 482.
— rhodanid 342, 398.
— schwefelchlorid 400.
— schwefelsäure 331, 354, 381.
Tolyl-selencyanid 343, 402.
— selenessigsäure 343, 402.
— selenocyanat 343, 402.
— selenoglykolsäure 343, 402.
— selenoglykolsäuredibromid 402.
— sulfat 331, 354, 381.
— sulfinpropionsäure 399.
— sulfintolylsulfonäthylen 397.
Tolylsulfon-aceton 398.
— äthylalkohol 396.
— dibromessigsäurenitril 398.
— essigsäure 399.
— essigsäureamid 399.
— essigsäurenitril 399.
— hydrochinon 1073.
— kresol 873.
— mesitylen 484.
— propionsäure 399.
— pseudocumol 482.
Tolyltetralylsulfon 540.
Tolylthio- s. a. Tolylmercapto-.
Tolyl-thioglykolsäure 342, 366, 398.
— thiohydracrylsäure 399.
— thiohypochlorit 400.
— thiomilchsäure 399.
— tolylcarbinol 646.
— trichloracetat 378.
— triphenylcarbinol 727.
— triphenylcarbinoläthyläther 727.
— triphenylcarbinolmethyläther 727.
— trityläther 691.
— xylenylsulfon 461.
Traubensäurementhylester 48.
Triacetoxy-allylnaphthalin 1099.
— anthracen 1101, 1102.
— anthranylacetat 1133, 1134.
— benzhydrylnaphthalin 1114.
— benzol 1072, 1079; s. a. 1066.
— cymol 1089.
— dekacyclen 1117.
— dimethyldiisopropyltriphenylmethan 1112.
— dinaphthyl 1114.
— mesitylen 1088.
— naphthalin 1095, 1096.
— phenanthren 1103.
— phenylnaphthalin 1104.
— trimethyltriphenylcarbinol 1140.
— triphenylcarbinol 1139.
— triphenylchlormethan 1106.
— xylol 1086.
Triacetyl-aurin 1139.
— aurinchlorid 1106.
— aurinperoxyd 1139.
Triacetylemodinolmethyläther 1135.
Triäthoxy-benzol 1079.
— dimethyldiisopropyltriphenylmethan 1112.
Triäthyl-aminpikrat 268.
— benzyloxyäthylammoniumhydroxyd 421.
— phenol 512.
— phenolacetat 512.
— phloroglucin 1090.
Triallylphenol 621.
Trianisyl- s. a. Trismethoxyphenyl-.
Trianisyl-äthinylcarbinol 1146.
— carboniumperchlorat 1139.
— glykol 1156.
— methan 1105, 1106.
— methylazid 1106.
— telluroniumhydroxyd 802.
Tribenzhydrylphenol 741.
Tribenzyl-äthylenglykol 1021.
— borat 422.
— citrat 421.
— dihydroanthranol 740.
— oxybenzol 1066.
— oxytrimethyltriphenylcarbinol 1140.
— sulfoniumhydroxyd 430.
Tribrenzcatechin-antimonsäure 773.
— arsensäure 772, 773.
— chromsäure 773.
— kieselsäure 771.
— titansäure 771.
— zinnsäure 772.
Tribrom-acetoxynaphthalin 607.
— acetoxytoluol 336, 358.
— äthoxytoluol 358.
— anisol 192, 193, 195.
— bisäthoxymethylphenyläthan 980.
— bisäthoxyphenyläthan 972.
— bismethoxymethylphenyläthan 980.
— bismethoxyphenyläthan 971.
— dijodanisol 203.
— dijodphenol 203.
— dimethoxytoluol 868.
— dinitroanisol 252.
— dinitrodiphenyläther 243.
— dinitrophenol 252.
— dioxymethyldiphenylsulfon 873.
— dioxynaphthalin 948.
— dioxynaphthalindiacetat 948.
— dioxytoluol 862, 877.
— homoveratrol 868.
— hydrochinon 848.
— hydrochinondimethyläther 848.

Tribromhydrochinonmethyläther 848.
Tribromjod-kresol 337.
— methoxytoluol 338.
— nitrophenol 238.
— oxyanisol 821.
— oxytoluol 337.
— resorcin 821.
— resorcinmethyläther 821.
Tribrom-kreosol 868.
— kreosolacetat 868.
— kresol 335, 336, 358, 385, 386.
— methoxyacetoxytoluol 868.
— methoxydiphenyl 624.
— methoxyfluoren 655.
— methoxynaphthalin 607.
— methoxytoluol 336, 358, 385, 386.
— methoxyxylol 465.
— methylchinitrol 385.
— methylphenylacetat 336, 358.
— naphthol 606, 607.
— naphtholacetat 607.
— naphtholmethyläther 607.
— nitroanisol 235, 236.
— nitrokresol 340, 341, 362, 391.
— nitromethoxytoluol 340, 362.
— nitrooxytoluol 340, 341, 362, 391.
— nitrophenol 235, 236.
— orcin 877.
Tribromoxy-diphenyl 624, 625.
— hemellitol 481.
— hydrochinon 1072.
— methoxytoluol 868.
— naphthalin 606, 607.
— pseudocumol 482.
— toluol 335, 336, 358, 385, 386.
— xylol 461, 465.
Tribrom-phenetol 194.
— phenol 192, 195.
— phenoxytriphenylmethan 691.
— phenylacetat 194.
— phenylbenzyläther 412.
— phenylhypobromit 194.
— phenylnitrobenzyläther 425.
— phenyltrityläther 691.
— phloroglucin 1079.
— pyrogallol 1069.
— pyrogalloldimethyläther 1069.
— pyrogalloldimethylätheracetat 1069.
— pyrogalloltrimethyläther 1069.
— resorcin 820.
— resorcindimethyläther 821.
Tribrom-resorcinmethyläther 821.
— triacetoxynaphthalin 1096.
— trioxybenzol 1072; s. a. 1066, 1079.
— trioxydimethyldiisopropyltriphenylmethan 1112.
— trioxynaphthalin 1096.
— xylenol 461, 465.
Tricarbäthoxygallusalkohol 1122.
Tricarbomethoxy-gallusalkohol 1122.
— phloroglucin 1079.
Trichlor-acetiminonaphthyläther 601.
— acetiminophenyläther 154.
— acetoxyphenetol 843.
— acetoxytoluol 356.
— acetoxyxylol 460.
— äthoxytoluol 356.
— äthoxyxylol 460.
— anisol 179, 180, 181, 182.
— benzyldihydroanthranol 709.
— bisäthoxymethylphenyläthan 980.
— bisäthoxyphenyläthan 971.
— bismethoxymethylphenyläthan 980.
— bismethoxyphenyläthan 971.
— bisoxydimethylphenyläthan 984.
— bisoxymethoxyphenyläthan 1130.
— bisoxyphenyläthan 971.
Trichlorbrom-anisol 188.
— nitroanisol 234.
— nitrophenol 234.
— phenol 188.
— phenyläthylacetat 447.
— phenyläthylalkohol 447.
Trichlor-dibromanisol 191.
— dibromphenol 191.
— dimethylphenylacetat 460.
— dinitroanisol 249.
— dinitrodiphenyläther 230, 231.
— dinitrophenol 249.
— dioxynaphthalin 949.
— dioxynaphthalindiacetat 949.
— dioxyphenyläthylalkohol 1084, 1085.
— dioxytoluol 859, 867.
— diphenyläther 178.
— essigsäurebornylester 84.
— essigsäureisobornylester 91.
— essigsäurenaphthylester 601.
— essigsäurephenylester 154.
— essigsäuretolylester 378.
— homobrenzcatechin 867.
Trichlor-hydrochinon 846.
— isohomobrenzcatechin 859.
— kreosol 867.
— kresol 333, 356, 383.
— methoxyacetoxyphenyläthylalkohol 1085.
— methoxytoluol 356.
— methoxyxylol 460.
Trichlormethyl-acetoxyphenylcarbinol 887.
— benzylcarbinol 474.
— benzylcarbinolacetat 474.
— bromphenylcarbinol 447.
— bromphenylcarbinolacetat 447.
— chinitrol 383.
— cyclohexylcarbinol 27.
— dimethylphenylcarbinol 502.
— dioxyphenylcarbinol 1084, 1085.
— methoxyacetoxyphenylcarbinol 1085.
— methoxyphenylcarbinol 886.
— naphthylcarbinol 619.
— oxydimethoxyphenylcarbinol 1123.
— oxymethoxyphenylcarbinol 1085.
— oxymethylphenylcarbinol 897.
— oxyphenylcarbinol 886.
— phenylacetat 356.
— phenylcarbinol 447.
— styrylcarbinol 532.
— tolylcarbinol 479.
Trichlor-naphthol 582, 604.
— naphthyläthylalkohol 619.
Trichlornitro-anisol 231.
— diphenyläther 227, 228, 230.
— methoxystyrol 520.
— naphthol 586.
— naphtholacetat 586.
— oxynaphthalin 586.
— phenetol 232.
— phenol 231.
Trichloroxy-äthylcyclohexan 27.
— benzyldihydroanthracen 709.
— butylbenzol 486.
— hydrochinon 1072.
— methoxyphenyläthylalkohol 1085.
— methoxytoluol 867.
— naphthalin 582, 604.
— phenylbutan 486.
— phenylbuten 532.
— phenylpropan 474.
— propylbenzol 474.
— toluol 333, 356, 383.
— xylol 454, 456, 460, 467.
Trichlorphenetol 180.

Trichlor-phenol 179, 180, 181.
— phenoxymonosilan 169.
— phenylacetat 181.
— phenyläthylalkohol 447.
— phenyläthylcarbamat 447.
— pyrogalloldimethyläther 1067.
— pyrogalloldimethylätheracetat 1067.
— siliciumthiophenolat 296.
— tolyläthylalkohol 479.
— trimethoxytriphenylcarbinol 1138.
— trimethoxytriphenylmethan 1105.
— trinitrodiphenyläther 248.
— trioxybenzol 1072.
Trichlortrismethylmercaptotriphenyl-carbinol 1138.
— chlormethan 1105.
— methan 1105.
Trichlor-xylenol 454, 456, 460, 467.
— xylenolacetat 468.
— xylenoläthyläther 468.
— xylenolmethyläther 467.
Tricyclenol 105.
Tricyclohexylcarbinol 116.
Tricyclol 105.
Tricyclononan-diol 762.
— dioldiacetat 763.
Tridecylresorcin 910.
Trifluor-kresol 355.
— methylcyclohexanol 22.
— methylcyclohexanolacetat 22.
— oxytoluol 355.
Triglykolamidsäuretrimenthylester 48.
Trijod-anisol 204.
— dinitrophenol 253.
— nitromethoxydiphenyläther 848.
— nitrophenol 239.
— phenol 203.
— resorcin 822.
— trioxydimethyldiisopropyltriphenylmethan 1112.
Trikosancarbonsäurephenylester 155.
Trikresoxy-methan 330, 352, 378.
— phosphin 331, 354, 381.
Trikresylphosphat 331, 381.
Trimenthyl-phosphat 49.
— phosphit 49.
Trimercapto-kresol 1122.
— kresoltetraacetat 1122.
— naphthol 1125.
— phenol 1120.
— resorcin 1152.
— resorcinpentaacetat 1152.
— triphenylcarbinol 1139.
Trimethoxyacetoxyanthracen 1133.
Trimethoxy-acetoxybenzol 1119.
— acetoxymethylanthracen 1135.
— äthoxyallylbenzol 1124.
— äthoxypropenylbenzol 1123.
— äthylbenzol 1084.
— äthylphenanthren 1104.
— allylbenzol 1093.
— anthracen 1101.
— anthranylacetat 1133.
— benzol 1066, 1072, 1078.
— benzylalkohol 1122.
— dimethyldiisopropyltriphenylmethan 1112.
— dodecylbenzol 1090.
— hexadecylbenzol 1091.
— methylanthranylacetat 1135.
— methyltriphenylmethan 1110.
— nitropropenylbenzol 1092.
— octadecylbenzol 1091.
— phenanthren 1103.
— phenylacetat 1119.
— phenylnaphthylcarbinol 1136.
— phenylnaphthylpropan 1104.
— propenylbenzol 1092.
— propylbenzol 1086.
— tetraphenylallen 1117.
— tetraphenylmethan 1115.
— toluol 1081.
Trimethoxytrimethyl-triphenylcarbinol 1140.
— triphenylchlormethan 1111.
— triphenylmethyl 1113.
— tritylchlorid 1111.
Trimethoxytriphenyl-azidomethan 1106.
— carbinol 1138, 1139.
— chlormethan 1105.
— methan 1105, 1106.
— methyl 1112.
— methylperchlorat 1139.
— selenoniumhydroxyd 855; s. a. 858.
— telluroniumhydroxyd 802.
Trimethoxy-tritylazid 1106.
— tritylchlorid 1105.
— vinylphenanthren 1104.
— vinylstilben 1103.
Trimethyl-acetylenylbicycloheptanol 513.
— äthylcyclohexadienol 106.
— äthylphenol 509.
— aminpikrat 266.
— bicycloheptandiol 759, 760.
— bicycloheptanol 75, 76, 77, 80, 91, 92, 93.
— bicycloheptenol 103, 104, 105.
Trimethyl-bisbrommethylphenol 509.
— bisoxymethylcyclopentan 756.
— bisoxymethylphenol 1090.
— bistrimethoxyphenylcyclohexen 1164.
— bromphenoxyäthylammoniumhydroxyd 186.
— carbobenzoxymethylammoniumhydroxyd 422.
— cyclohexadienol 101.
— cyclohexandiol 753.
— cyclohexanol 36.
— cyclopentyläthylalkohol 54.
— diphenylpropylalkohol 652.
— diphenylsulfon 461, 482, 484.
Trimethylenbornyl-glykol 760.
— glykolbromhydrin 97.
Trimethylenglykol-benzyläther 414.
— bisdinitrophenyläther 244.
— bismethoxyphenyläther 782, 816, 842.
— bisoxyphenyläther 782, 816, 842.
— bisphenoxyäthoxyphenyläther 783, 843.
— bisphenoxypropyloxyphenyläther 783, 843.
— bistetrabromphenyläther 196.
— bistribromphenyläther 194.
— brompropyloxyphenylätherallyloxyphenyläther 816.
— dinitrophenyläther 244.
— dinitrophenylätheracetat 244.
— diphenyläther 151.
— dithymyläther 498.
— naphthyläther 580, 600.
— phenyläther 151.
— phenyläthermethoxyphenyläther 782, 842.
— phenylätheroxyphenyläther 782, 842.
— tolyläther 329, 352, 377.
Trimethylentetrahydro-anthranol 667.
— anthranolacetat 667.
Trimethylenylrhodanid 3.
Trimethyl-fluorenyltrimethylenglykol 997.
— hexahydrobenzylalkohol 53.
— hydrochinon 897.
— isoamylbicycloheptanol 99.
— isopropylcyclopentylcarbinol 57.
— methoxyphenylbicyclohepten 621.

Trimethyl-oxyäthylbicycloheptanol 760.
— oxyäthylcyclohexen 93.
— oxyäthylcyclopentan 54.
— oxyisobutylbenzol 514.
— oxyisopropylbicycloheptanol 761.
Trimethyloxymethyl-bicycloheptan 94.
— cyclohexan 53.
— isopropylcyclopentan 57.
— oxyäthylcyclopentan 756.
— vinyldodekahydrophenanthren 556.
Trimethyl-oxyphenoxybutylammoniumhydroxyd 163.
— oxypropylbenzol 512.
— oxypropylbicycloheptanol 760.
— phenäthylbicycloheptanol 567.
— phenol 479, 480, 482, 483, 484 Anm.
— phenoxybutylammoniumhydroxyd 162.
— phenoxyessigsäure 482, 484.
— phenoxystannan 169.
Trimethylphenyl-acetat 480, 482, 483, 484.
— acetylenylbicycloheptanol 653.
— äthylenglykol 904.
— bicycloheptanol 566.
— butylalkohol 514.
— glykolsäure 482, 484.
— isopropylalkohol 512.
— tetralylsulfon 540.
Trimethylpropylammoniumnitrophenolat 214.
— phenolat 139.
Trimethyl-resorcin 898.
— styrylbicycloheptanol 622.
— tetrahydroanthrachinon 995.
— tetralol 552.
— triphenylcarbinol 701.
— triphenyltelluroniumhydroxyd 484.
— zinnphenolat 169.
Trinaphthyl-carbinol 738.
— phosphat 603.
Trinitro-äthoxynaphthalin 587, 610.
— anisol 253, 280.
— benzylalkohol 426.
— bornyloxytoluol 365.
— brenzcatechindimethyläther 795.
— brenzcatechinmethyläther 795.
— dimethoxystilben 988.
— dimethoxytoluol 861, 872.
— dioxytriphenylmethan 1011.
Trinitro-diphenyläther 243.
— guajacol 795.
— homoveratrol 872.
— isokreosol 872.
— kreosol 872.
— kreosolacetat 872.
— kresol 363.
— kresorcindimethyläther 861.
— kresorcinmethyläther 861.
— methoxyacetoxytoluol 872.
— methoxynaphthalin 587, 610.
— methoxystilben 659.
— methoxytoluol 365.
— methyldiphenylsulfoxyd 367.
— naphthol 587, 610.
— naphtholäthyläther 587, 610.
— naphtholmethyläther 587, 610.
Trinitrooxy-diphenyl 628.
— methoxystilben 988.
— methoxytoluol 861, 872.
— naphthalin 587, 610.
— stilben 657.
— toluol 363.
Trinitro-phenetol 281.
— phenol 253.
— phenoxynaphthalin 610.
— phenylisothioharnstoff 317.
— phenylmercaptan 316.
Trinitrophloroglucin 1080.
Trinitrophloroglucindimethyläther 1080.
— triäthyläther 1080.
— trimethyläther 1080.
— triphenyläther 1080.
Trinitro-resorcin 825.
— resorcindimethyläther 826.
— resorcinmethyläther 826.
— thiophenol 316.
— trimethylbutyldiphenylsulfon 512.
— veratrol 795.
Trioxy-anthracen 1101, 1102.
— anthranol 1133.
— benzol 1059, 1071, 1075.
— dibenzyl 1099.
— dibenzylmethan 1100.
— dimethylbenzol 1085.
— dimethyldiisopropyltriphenylmethan 1111, 1112.
— dimethyltriphenylmethan 1111.
— dinaphthyl 1114.
— diphenyläther 1072.
— diphenyldihydroanthracen 1116.
— diphenylmethan 1097, 1098.
— hexylbenzol 1090.
Trioxy-mesitylen 1087.
— methoxybenzol 1118.
— methoxystilben 1132.
— methylanthranol 1135.
— methyltriphenylmethan 1110.
— naphthalin 1096.
— phenylpropan 1087.
— propylbenzol 1086, 1087.
— propylcyclohexan 1058.
— tetraphenylmethan 1115.
— toluol 1081.
— triäthylbenzol 1090.
— trimethyltriisopropyltriphenylmethan 1112.
— trimethyltriphenylmethan 1111.
— trimethyltriphenylmethantriacetat 1111.
— triphenylcarbinol 1139.
— triphenylcarbinol, saurer Sulfoxylsäureester 1139.
— triphenylmethan 1106.
— triphenylselenoniumhydroxyd 855; s. a. 858.
— trischlorphenylmercaptobenzol 1161.
— trisdichlorphenylmercaptobenzol 1161.
— tristolylmercaptobenzol 1161.
Trioxyverbindungen 1058.
Trioxyxylol 1085.
Triphenäthylcarbinol 702.
Triphenoxy-arsin 168.
— chlormonosilan 168.
— methan 153.
— phosphin 164.
— phosphordichlorid 167.
— siliciumchlorid 168.
Triphenyl-äthanol 696.
— äthylalkohol 696.
— äthylenglykol 1016.
— allylalkohol 706.
— amylalkohol 702.
— arsenit 168.
— benzyläthylenglykol 1037.
— benzylpropanol 728.
— benzylpropylalkohol 728.
— borat 169.
— butandiol 1020.
— butanol 701.
— carbinol 686.
— carbinol, Konstitution der salzartigen Verbindungen 693.
— carbinoläthyläther 689.
— carbinolmethyläther 689.
— cyclopentandiol 1026.
— dibromoxyphenylmethan 725.
— dihydroanthranol 739.
Triphenylen-diphosphat 786, 818.
— diphosphit 785.

Triphenyl-hexanol 702.
— hexylalkohol 702.
— indenol 734.
— isobutylalkohol 701.
— isopropylalkohol 699, 700.
— methoxyphosphordichlorid 693.
— methoxypropionsäure 692.
— methoxypropionsäure-äthylester 692.
Triphenylmethyl- s. a. Trityl-.
Triphenylmethyl-acetat 692.
— mercaptan 695.
— mercaptobernsteinsäure 696.
— mercaptoessigsäure 695.
— mercaptopropionsäure 695.
— perchlorat 693.
— triphenylcarbinol 741.
Triphenyl-orthoformiat 153.
— oxynaphthylmethan 736.
— oxyphenylmethan 724.
— pentadiinol 724.
— pentandiol 1021.
— pentanol 702.
— phenylenorthophosphat 785.
— phenylmercaptomethan 695.
— phosphat 166.
— phosphit 164.
— propandiol 1018, 1019.
— propanol 699, 700.
— propanolacetat 700.
— propenol 706, 707, 708.
— propinol 712.
— propylalkohol 699, 700.
— propylenglykol 1019.
— selenoniumhydroxyd 318.
— telluroniumhydroxyd 322.
— thiocarbinol 695.
— thiophosphat 167.
— trimethylenglykol 1018.
— triphenylcarbinol 741.
— vinylacetat 706.
— vinylalkohol 706.
Tripropyl-aminpikrat 270.
— oxydekacyclen 1117.
Tripyrogyllol-arsensäure 1064.
— zinnsäure 1064.
Trisacetoxyphenylbenzol 1115.
Trisäthylmercapto-triphenyl-carbinol 1138.
— triphenylchlormethan 1105.
— tritylchlorid 1105.
Tris-benzylmercaptoäthan 432.
— benzylsulfonäthan 432.
— bromoxymethylphenyl-selenoniumhydroxyd 864, 875.
Tris-bromoxyphenylselenoniumhydroxyd 856.
— bromphenoxysiliciumchlorid 186.
— carbäthoxyoxybenzylalkohol 1122.
— carbomethoxyoxybenzylalkohol 1122.
Trischlorphenyl-mercapto-phloroglucin 1161.
— mercaptoresorcin 1152.
— phosphat 178.
Trisdibromoxyphenylselenoniumhydroxyd 856.
Trisdichlorphenylmercapto-phloroglucin 1161.
— phloroglucintriacetat 1161.
— resorcin 1152.
Trisdioxyphenylselenoniumhydroxyd 1074.
Trisdiphenylylcarbinol 741.
Trismethoxyphenäthylcarbinol 1140.
Trismethoxyphenyl-acetylenylcarbinol 1146.
— acetylenylcarbinolperchlorat 1146.
— äthylenglykol 1156.
— benzol 1114, 1115.
— selenoniumhydroxyd 855, 858.
Trismethoxyvinylphenylphosphat 914.
Trismethylmercapto-naphthol 1125.
— triphenylcarbinol 1138, 1140.
— triphenylchlormethan 1105, 1106.
— triphenylmethan 1105, 1106.
— tritylchlorid 1105, 1106.
— tritylperchlorat 1140.
Trisoxymethylbenzylmethan 1089—1090.
Trisoxymethylphenyl-selenoniumhydroxyd 864, 875.
— telluroniumhydroxyd 864, 875.
— telluroniumtelluroxychlorid 875.
Trisoxyphenyl-benzol 1114, 1115.
— selenoniumhydroxyd 855, 858.
— selenoniumhydroxyd, Anhydrid 855.
Tris-phenylacetylenylcarbinol 734.
— phenyläthinylcarbinol 734.
— pikrylmercaptonaphthol 1125.
— pikrylmercaptophenol 1120.
Tris-tolylmercaptoäthan 397.
— tolylmercaptomethyl-resorcin 1152.
— tolylmercaptophloroglucin 1161.
— tolylsulfonäthan 397.
— triaminotriäthylamindi-nickelpikrat 275.
— trimethoxyphenylmethan 1171.
Tritanol 686.
Trithiokohlensäure-bisnitro-phenylester 312.
— brombenzylester 438.
— chlorbenzylester 438.
— dibenzylester 435.
— diphenylester 293.
— ditolylester 398.
Tritol 686.
Tritolyl-carbinol 701.
— orthoformiat 330, 352, 378.
— phosphat 331, 381.
— phosphit 331, 354, 381.
— tetrathiophosphat 400.
— thiophosphat 354, 382.
Trityl- s. a. Triphenylmethyl-.
Trityl-acetat 692.
— brenzcatechin 1033.
— carbinol 696.
— gluconsäure 692.
— glycerin 692.
— hydracrylsäure 692.
— kresol 726, 727.
— mercaptan 695.
— naphthol 736.
— oxydichlorphosphin 693.
— perchlorat 693.
— phenol 724.
— pyrogallol 1115.
— resorcin 1033.
— rhodanid 695.
— sulfit 693.
— thioäpfelsäure 696.
— thioglykolsäure 695.
— thiohydracrylsäure 695.
— thiomilchsäure 695.
— thionitrit 696.
— thymol 729.
— triphenylcarbinol 741.
— veratrol 1033.
Truxandiol 1008.
Tyrosol 887.

U.

Uncineol 110, 1245.
Undecanaphthenol 56.
Undecylresorcin 910.
Uranbrenzcatechinat 774.
Uransäurepyrogallolate 1065.
Uranylphenolat 138.
Urushiol 935.
Urushiol-diacetat 936.
— dimethyläther 936.
— methyläther 936.
— methylätheracetat 936.

V.

Valeriansäure-bornylester 85.
— isobornylester 91.
Validol 43.
Valinbutylesterpikrat 278.
Vanadiumbrenzcatechinat 772.
Vanillinalkohol 1083.
Vanillyl-alkohol 1083.
— alkoholdiacetat 1084.
Vanillyliden-nitromethan 915.
— resorcin 1170.
— resorcinhexaacetat 1170.
Vanillylisopropylalkohol 1088.
Veratrol 779.
Veratrylalkohol 1084.
Veratrylbromid 867.
Veratrylidennitromethan 915.
Veratrylisopropylalkohol 1088.
Verbanol 77.
Verbanonpinakon 911.
Verbenenglykol 763.
Verbenol 103.
Verbindung $C_5H_{10}O_2$ 743.
— $C_6H_4O_2$ 1065.
— $(C_6H_4S_4)_x$ 799.
— $(C_6H_2OCl_2)_x$ 181.
— $(C_6H_3BrS_2)_x$ 800.
— $C_6H_8O_5S$ 812.
— $C_6H_4O_8N_2Cl_4$ 787.
— $C_6H_4O_8N_2Br_4$ 788.
— $C_6H_9O_{11}S_3Na_3$ 812.
— $(C_7H_6O)_x$ 689.
— $C_7H_4O_6N_2Br_4$ 337.
— $C_7H_7O_8N_2Cl_3$ 859, 867.
— $C_8H_{10}O_2$ 891.
— $C_8H_7O_2Br_3$ 868.
— $C_8H_9O_9N_5$ 1080.
— $C_9H_8Br_2$ 526, 530.
— $C_9H_{10}O_3$ 155.
— $C_9H_{12}O$ 484.
— $C_{10}H_{13}Cl$ 490.
— $C_{10}H_{14}O$ 490.
— $C_{10}H_{18}O$ 65, 72, 93.
— $C_{10}H_{20}O$ 55.
— $C_{10}H_{20}O_2$ 756.
— $C_{10}H_9OCl_3$ 470.
— $C_{11}H_8O_4$ 154.
— $C_{11}H_{14}O$ 544.
— $C_{11}H_{15}ON$ 417.
— $C_{12}H_6O_6$ 809.
— $C_{12}H_{16}O_4$ 780.
— $C_{13}H_{10}O_2$ 807.
— $C_{13}H_{12}O_7$ 1078.
— $C_{13}H_{24}O_3$ 99.
— $C_{13}H_{11}O_4As$ 775.
— $C_{13}H_{12}O_{10}S_3$ 873.
— $C_{13}H_9O_4SBr_3$ 873.
— $C_{13}H_{11}O_6NS$ 873.
— $(C_{14}H_{10})_x$ 659.
— $C_{14}H_{12}O$ 661.
— $C_{14}H_{12}O_2$ 375.
Verbindung $C_{14}H_{14}O_2$ 375.
— $C_{14}H_{18}S$ 108.
— $C_{14}H_{11}O_6As$ 776.
— $C_{14}H_{15}O_3N$ 139.
— $C_{14}H_7O_2S_2Br$ 801.
— $C_{14}H_{14}O_3N_2S$ 293.
— $C_{14}H_{18}O_4NCl$ 676.
— $C_{15}H_{24}$ 113.
— $C_{15}H_{12}O_3$ 154.
— $C_{15}H_{22}O$ 109.
— $C_{15}H_{24}O$ 516, 517.
— $C_{15}H_{24}O_2$ 109.
— $C_{15}H_{24}O_3$ 110.
— $C_{15}H_{26}O$ 112, 113, 114, 115.
— $C_{15}H_{28}O$ 113, 1059.
— $C_{15}H_{13}O_6As$ 776.
— $C_{15}H_{24}OCl_2$ 762.
— $C_{15}H_{25}OBr_3$ 109.
— $C_{15}H_{15}O_3N_3S$ 293, 399.
— $C_{16}H_{14}O_8$ 919.
— $C_{16}H_{18}O_2$ 462.
— $C_{16}H_{16}O_3$ 649.
— $C_{16}H_{26}O_4$ 110.
— $(C_{16}H_{14}O_5S_3)_x$ 1126.
— $C_{16}H_{15}O_2Br$ 677.
— $C_{16}H_{16}O_4N_2$ 776.
— $C_{16}H_{17}O_3N_3S$ 399.
— $C_{16}H_{17}O_4N_3S$ 399.
— $(C_{17}H_{16}O)_x$ 995.
— $C_{17}H_{28}O_2$ 1059.
— $C_{18}H_{28}$ 518.
— $C_{18}H_{14}O_4$ 154.
— $C_{18}H_{16}O_2$ 1008.
— $C_{18}H_{16}O_4$ 375.
— $C_{18}H_{16}Br_2$ 1006.
— $C_{18}H_{16}O_4$ 142, 375.
— $C_{18}H_{20}O$ 652.
— $C_{18}H_{20}O_2$ 417.
— $C_{18}H_{20}O_7$ 1153.
— $C_{18}H_{26}O_2$ 996.
— $C_{18}H_{28}O_3$ 936.
— $C_{18}H_{12}O_7N_2$ 806.
— $C_{18}H_{20}O_6N_4S$ 795.
— $C_{19}H_{22}$ 653.
— $C_{19}H_{34}$ 116.
— $C_{19}H_{10}O_6$ 578.
— $C_{19}H_{18}O_5$ 1163.
— $C_{19}H_{22}O_7$ 1154.
— $C_{20}H_{12}$ 1142.
— $C_{20}H_{14}$ 1142.
— $C_{20}H_{12}O_4$ 598.
— $C_{20}H_{14}O_6$ 578.
— $C_{20}H_{22}O_2$ 351 Anm., 375 Anm.
— $C_{20}H_{24}O_2$ 351, 375, 901.
— $C_{20}H_{24}O_7$ 1154.
— $C_{20}H_{38}O$ 71.
— $C_{20}H_{12}O_3S$ 1095.
— $C_{20}H_{12}O_4S$ 946.
— $C_{20}H_{12}O_6S$ 1095.
— $C_{20}H_{14}O_4S$ 946.
— $C_{21}H_{18}$ 699.
— $C_{21}H_{22}O_5$ 1163.
— $C_{21}H_{30}O_2$ 556.
— $C_{21}H_{33}ON$ 1028.
Verbindung $C_{21}H_{20}OS_2$ 1107.
— $C_{21}H_{12}O_4N_2Cl_2$ 717.
— $C_{21}H_{18}O_6N_2Cl_2$ 717.
— $C_{22}H_{18}$ 1020.
— $C_{22}H_{12}O_2$ 578.
— $C_{22}H_{16}O_4$ 949.
— $C_{22}H_{26}O_3$ 351, 375.
— $C_{22}H_{28}O_3$ 351.
— $C_{22}H_{17}O_7N$ 154.
— $C_{22}H_{15}O_3NCl_2$ 716.
— $C_{22}H_{16}O_5N_2Cl_2$ 716.
— $C_{22}H_{28}O_2N_2S$ 46.
— $C_{23}H_{20}$ 1021.
— $C_{23}H_{22}$ 702.
— $C_{23}H_{22}O_7$ 1163.
— $C_{24}H_{24}$ 702.
— $C_{24}H_{26}O_4$ 1140.
— $C_{24}H_{30}O_3$ 351.
— $C_{24}H_{32}O_4$ 1133.
— $C_{25}H_{20}$ 938.
— $C_{26}H_{18}O_4$ 1144.
— $C_{26}H_{18}S_2$ 656.
— $C_{26}H_{20}O_4$ 1144.
— $C_{26}H_{22}O_4$ 1143.
— $C_{26}H_{18}O_6N_2$ 578.
— $C_{27}H_{22}O$ 1037.
— $C_{27}H_{30}O_{12}$ 1163.
— $C_{27}H_{20}ON_2$ 1046.
— $C_{28}H_{20}O_4$ 623.
— $C_{28}H_{22}O_2$ 1046.
— $C_{28}H_{24}S_4$ 829.
— $C_{28}H_{26}S$ 420.
— $C_{29}H_{32}O_3$ 351.
— $C_{29}H_{44}O_3$ 941.
— $C_{30}H_{24}$ 977.
— $C_{30}H_{46}O_2$ 571.
— $C_{30}H_{50}O$ 941.
— $C_{30}H_{12}O_4S$ 1095.
— $C_{30}H_{46}O_3N_2$ 942.
— $C_{30}H_{48}O_3N_2$ 942.
— $C_{32}H_{34}O_8$ 1140.
— $C_{32}H_{40}O_8$ 1133.
— $C_{32}H_{30}O_2N_4S_3$ 954.
— $C_{33}H_{24}O_2$ 1046.
— $C_{36}H_{38}O_4$ 1148.
— $C_{36}H_{50}ON_2$ 942.
— $C_{37}H_{32}O_3N_2$ 710.
— $C_{38}H_{30}O_2$ 683.
— $C_{40}H_{24}O_6S_3$ 1095.
— $C_{46}H_{36}O_4N_2S_2$ 1095.
— $C_{76}H_{56}$ 683.
Vetivenol 516.
Vetiveröl, Sesquiterpenalkohole aus — 516.
Vinyl-anisol 520, 1245.
— anisol, polymeres 520.
— carvacryläther 493.
— chlorphenylcarbinol 530.
— cyclohexylcarbinol 62.
— cyclohexylcarbinolallophanat 62.
Vinylenbis-benzylsulfid 431.
— benzylsulfon 431.
— tolylsulfid 396.
— tolylsulfon 397.

Vinyl-guajacol 914.
— guajacolacetat 914.
— guajacolcarbonat 914.
— menthanol 95.
— naphthyläther 599.
— oxyphenyläther 780.
— phenyläther 146.
— phenylcarbinol 529.
— phenylcarbinolurethan 530.
— phenylsulfid 288.
— resorcin 913.
— resorcindiacetat 913.
— resorcindimethyläther 913.
— tetralyläther 537.
— tolyläther 377.
— tolylcarbinol 535.
— veratrol 914.
Vitamin A vgl. 568.

W.

Weinsäure-bornylester 85, 86.
— dibenzylester 421.
— menthylester 47, 48.
Wismut-brenzcatechinat 773.
— phenolat 138.
Wolframsäure-brenzcatechinat 774.
— pyrogallolat 1064.

X.

Xanthophyll 1026.
Xanthophyllmethyläther 1026.
Xenyl- s. Diphenylyl-.
Xylenol 453, 455, 457, 458, 462, 466.
Xylenol-äthyläther 453, 455, 463, 467.
— kohlensäurediäthylaminoäthylester 458.
— methyläther 453, 455, 457, 459, 462, 466.
— sulfid 889.
Xylenoxyessigsäure 454, 455, 458, 460, 463, 467.
Xylenyl- s. a. Dimethylphenyl-.
Xylenyl-acetat 454, 455, 458, 459, 463, 467.
— isobutyrat 459.
— mesitylsulfon 484.
— naphthylsulfon 588, 611.
— oxalsäurechlorid 463, 467.
— pseudocumenylsulfon 482.
— selenoglykolsäure 456, 462.
— sulfonmesitylen 484.
— sulfonpseudocumol 482.
— tetralylsulfon 540.
Xylohydrochinon 890.
Xylohydrochinon-äthyläther 891.
— diäthyläther 891.
Xylorcin 889, 891.
Xylyl- s. a. Dimethylphenyl-, Methylbenzyl-, Xylenyl-.
Xylylalkohol 457, 465, 469.
Xylylenbis-phenylsulfid 890.
— phenylsulfon 890.
Xylylenglykol 891.
Xylylenglykol-äthyläther 888, 890, 891.
— bismethoxyphenyläther 890.
— bisnitrophenyläther 890.
— diphenyläther 890, 891.
— phenyläther 888, 891.

Y.

Ysopöl, Sesquiterpenalkohol aus — 115.

Z.

Zeaxanthin 1026.
Zeaxanthin-dimethyläther 1026.
— methyläther 1026.
Zibetol 100.
Zimtalkohol 525.
Zinkbenzylat 408.
Zinnthiophenolat 286.
Zirkon-phenolat 137.
— pikrat 264.

Nachträge und Berichtigungen.

Hauptwerk Band 1.

Seite 259 Zeile 31 v. o. statt „(Pr.)“ lies: „(Faworski, *J. pr.* [2] **44**, 228)“.

Ergänzungswerk II Band 1.

Seite 42 Zeile 22 v. u. statt „Pararosolsäure“ lies „Aurin (?)“.

„ 47 „ 6 v. u. nach „*B.* **53**, 1530).“ füge zu: „Gibt mit Anethol in Gegenwart von Pyridin in Aceton *β*-Nitro-anethol; reagiert analog mit Isosafrol und Pyridin in Aceton (Schmidt, Fischer, *B.* **53**, 1535, 1536), während bei der Umsetzung mit Anethol in siedendem Methanol 4-Methoxy-1-[*β*-nitro-*α*-methoxy-propyl]-benzol entsteht (Schmidt, Mitarb., *B.* **55**, 1755).“

„ 266 „ 4 v. o. nach „Pai.).“ füge ein: „Erhitzt man das Phenol-Methanol-Gemisch in Gegenwart von Al_2O_3 unter 220 Atm. Druck auf 420—440°, so werden o-Kresol, Anisol, wenig Xanthen, Spuren Benzol und andere Produkte gebildet (Ipatjew, Orlow, Petrow, *B.* **60**, 131; Ж. **59**, 183; Ip., Or., Rasuwajew, *Bl.* [4] **37**, 1576).“

„ 625 „ 21 v. o. statt „*Soc.* **127**, 218“ lies „*Soc.* **127**, 2188“.

„ 706 „ 10 v. u. statt „Triacetondialkohol (S. 894)“ lies „Diacetonalkohol“.

„ 9 v. u. statt „Magnesiumbromid-äthylat“ lies „Magnesiumbromid-diacetonalkoholat“.

„ 757 „ 17 v. u. statt „***2-Methyl-3-formyl-pentan***“ lies „***3-Methyl-3-formyl-pentan***“.

„ 894 „ 9 v. u. streiche den Satz „Beim 3-stündigen Kochen ... *A. ch.* [10] **9**, 26).“

Ergänzungswerk II Band 2.

Seite 178 rechte Spalte der Tabelle, Zeile 8 v. o. statt „Isoanethol“ lies „Esdragol“. Vgl. dazu A. Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie [Leipzig 1917], S. 1191.

Ergänzungswerk II Band 3/4.

Seite 377 Zeile 5 v. o. statt „Natriumcarbonat-Lösung“ lies „Natronlauge“.

Ergänzungswerk II Band 5.

Seite 110 Zeile 29—30 v. o. statt „Camphenonhydrazon“ lies „*β*-Methyl-camphenilon-hydrazon“.

„ 34 v. o. nach „Formel“ füge zu „(H 165; E I 87)“.

„ 121 „ 26 v. u. statt „Platinschwarz“ lies „Nickelpulver“.

„ 206 „ 32 v. o. statt „Aceton“ lies „Eisessig“.

„ 373 „ 14—13 v. u. statt „[*γ*-Äthoxy-allyl]-benzol“ lies „Äthylcinnamyläther“.

„ 13 v. u. streiche „; *Bl.* [4] **37**, 881“.

„ 441 „ 17—13 v. u. statt „in Ligroin nahezu gleiche Mengen ...... *Bl.* [4] **35**, 613)“ lies „Methyl-*α*-naphthyl-keton und Methyl-*β*-naphthyl-keton in Schwefelkohlenstoff im Verhältnis 2 : 1, in Chlorbenzol im Verhältnis 2 : 3, in Nitrobenzol im Verhältnis 1 : 9 (Pfau, Ofner, *Helv.* **9**, 670; vgl. Chopin, *Bl.* [4] **35**, 613).“

„ 8—6 v. u. streiche den Satz „Kondensiert sich ..... *B.* **66** [1933], 341)“.

„ 502 „ 2 v. o. hinter „Wasserbad“ füge ein „nach Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure“.

„ 17 v. u. nach „Äthylbenzhydryläther“ füge zu „neben 4-Benzhydryl-phenol“.

Seite 551 Zeile 13—16 v. o. Hochschmelzendes 9-Methyl-fluoren ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] als Gemisch von 9-Methyl-fluoren und Fluoren erkannt worden (WIELAND, PROBST, *A.* **530** [1937], 281; vgl. a. KLIEGL, *B.* **62**, 1327 Anm. 7).

„ 552 „ 1 v. u. und S. 553 Zeile 1—2 v. o. Der Satz „Diese Konstitution .... (STOERMER, THIER, *B.* **58**, 2607)." gehört zu niedrigerschmelzendem 1.3-Diphenyl-propen (S. 552, Zeile 19 v. o.).

„ 560 „ 15 v. o. statt „1.2-Diphenyl-propen-(1)" lies „1.3-Diphenyl-propen".

„ 578 „ 3 v. u. statt „geringen Fluorescenz" lies „grünen Fluorescenz".

„ 587 „ 22—25 v. o. Der Passus „Durch Erhitzen ... auf dem Wasserbad" ist durch folgenden Text zu ersetzen: „Durch Einw. von etwas Schwefelsäure oder Salzsäure auf 1.5-Dichlor-9-methyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) in Eisessig (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2869)."

„ 635 „ 13 v. u. In der im Text stehenden Formel ist „$CH(CH_2 \cdot C_6H_5)$" durch „$CH(C_6H_5)$" zu ersetzen.

„ 648 „ 20 v. u. nach „1.5-Dichlor-10-acetoxy-9-benzyliden-dihydroanthracen" schalte ein „; bei 1-stündigem Kochen mit Natriumacetat und Eisessig bildet sich 1.5-Dichlor-9-[α-acetoxy-benzyl]-anthracen".
Statt „*B.* **60**, 2360" lies „*B.* **60**, 2360, 2362".

„ 693 „ 17—18 v. o. statt „1.5-Dichlor-10-phenyl-9-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)" lies „ein bei der Darstellung von 1.5-Dichlor-10-phenyl-9-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) aus 1.5-Dichlor-10-phenyl-anthron-(9) und Benzylmagnesiumchlorid erhaltenes öliges Nebenprodukt".

„ 719 „ 28 v. u. statt „Phenyl-diphenylyl-chlormethan" lies „Phenyl-diphenylyl-dichlormethan".

Ergänzungswerk I Band 6.

Seite 483 Zeile 18—17 v. u. statt „Lariciresinol (Syst. Nr. 4740)" lies „Isolariciresinol".

„ 514 „ 1 v. u. nach „Feuchtigkeit" füge zu „, Destillation mit Wasserdampf und nachfolgende Behandlung mit Natronlauge".

Ergänzungswerk II Band 6.

Seite 13 Zeile 26 v. u. statt „*B.* **59**, 1865" lies „*B.* **59**, 1885".

„ 99 „ 10 v. o. statt „Syst. Nr. 740" lies „Syst. Nr. 739".

„ 104 „ 34—36 v. o. Der Satz „Bei der Oxydation ... *B.* **62**, 2948)" ist zu streichen; vgl. dazu SCHMIDT, *Ber. Schimmel* **1941**, 65.

„ 106 „ 11 v. u. statt „d-Menthon" lies „eines Menthon-Isomenthon-Gemischs".

„ 110 „ 15 v. o. statt „$C_{25}H_{26}O$" lies „$C_{15}H_{26}O$".

„ 6 v. u. statt „*A.* **376**" lies „*A.* **453**".

„ 300 „ 27—29 v. o. und Seite 301 Zeile 8—10 v. o. Die auf Grund der Angaben von TWIST, SMILES (*Soc.* **127**, 1249) angenommene Formulierung des Methyl-bromphenyl-sulfons von BOURGEOIS, ABRAHAM als Methyl-[3-brom-phenyl]-sulfon ist irrtümlich; die ursprüngliche Konstitutionsauffassung von BOURGEOIS, ABRAHAM ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von COWIE, GIBSON (*Soc.* **1934**, 46, 47) bestätigt worden.

„ 520 „ 29 v. u. statt „1.1-Diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclobutanon-(2)" lies „1.1-Diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-cyclobutanon-(4)".

„ 650 „ 21—22 v. o. statt „oder bei der Einw. von" lies „Als Hauptprodukt bei der Reduktion von Dibenzylidenaceton mit".

„ 663 „ 10 v. u. statt „Zinn(II)-chlorid" lies „Zinn(IV)-chlorid".

„ 708 „ 27 v. o. statt „2.3-Diphenyl-hydrinden-(1)" lies „2.3-Diphenyl-hydrindon-(1)".

Ergänzungswerk I Band 26/27.

Seite 354 Zeile 6 v. o. statt „**7-[Carboxymethyl-mercapto]-phenmorpholon-(3)**" lies „**7-[Carboxymethyl-mercapto]-1-thio-phenmorpholon-(3)**".

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G., Würzburg.


DIEU
ET
MON
DROIT